Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 4

ИЮЛЬ-АВГУСТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1955

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14
Отделение химических наук

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

А. Н. МУРИН, Б. К. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ и Н. Е. ТИТОВ

РАДИОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ ОТЩЕПЛЕНИЯ И ДЕЛЕНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ВИСМУТА ПРОТОНАМИ С ЭНЕРГИЕЙ 660 MeV

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени довольно подробно изучены реакции отщепления при облучении быстрыми частицами легких и средних ядер элементов периодической системы — Al [1], Fe [2], Cu [3,4], As [5], Sb [6], Cs [7], Co [8] и т. д. Во всех этих случаях процесс деления не происходит, по крайней мере в заметной степени. При облучении быстрыми частицами тяжелых элементов происходят как реакции отщепления, так и, наряду с ними, реакции деления. Характер процессов деления при этом довольно тщательно изучен в работе [9] при облучении висмута дейтонами с энергией в 190 MeV, но продукты реакций отщепления в этой работе не выделялись. Реакция отщепления (совместно с реакцией деления) при энергии протонов 480 MeV была изучена Никитиным и нами, а также позднее Беннетом [10], причем в последней работе изучались лишь немногие продукты реакции без определения их абсолютных выходов. При облучении урана α-частицами с энергией 380 MeV [11], наряду с продуктами деления, были выделены и некоторые продукты реакции отщепления, но подробного изучения последних также не было проведено.

В настоящей работе проведено исследование ядерных реакций отщепления и деления при облучении висмута протонами с энергией 660 MeV и выявлены при этом некоторые основные закономерности процесса. Произведена оценка отношения сечений реакций деления к сечению реакций отщепления, а также сравнение с результатами, полученными при облучении висмута протонами меньшей энергии — 480 MeV, и с результатами, полученными методом толстослойных пластинок Перфиловым и Остроумовым [12]. Все это дает возможность довольно полно вскрыть картину протекающего процесса и сделать интересные заключения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика химического выделения продуктов реакций

Бомбардируемая мишень представляла собой металлическую пластинку чистого висмута толщиной 3—6 мм или чистый порошок окиси висмута, завернутый в алюминиевую фольгу. После облучения мишень растворялась, в раствор вводились небольшие количества (10—20 мг) инертных носителей выделяемых элементов и производилось выделение нужных радиоэлементов вместе с носителями.

Ниже, чисто схематически, описывается примененная методика выделения радиоактивных фракций отдельных элементов в радиохимически чистом виде. Почти все указанные операции повторялись многократно.

Fe. Экстракция эфиром из $6N$ HCl; отделение TlJ и сульфидов, не растворимых в кислоте; осаждение $Fe(OH)_3$ избытком аммиака.

Cu. Отделение гидроокисей, не растворимых в аммиаке (с железом), отделение AgCl; осаждение CuCNS из кислого раствора после восстановления с SO_2.

Sr. Отделение сульфидов, не растворимых в кислоте и $Fe(OH)_3$; отделение Ca спирто-эфирной смесью из сухих нитратов; отделение $BaCrO_4$; осаждение $SrCO_3$ и $SrSO_4$.

Mo. Экстракция эфиром из $6N$ HCl после окисления; отделение $Fe(OH)_3$ аммиаком; осаждение α-бензоиноксимом из $3N$ HNO_3 и затем в виде MoS_3.

Ag. Осаждение AgCl, растворение в аммиаке и отделение $Fe(OH)_3$; осаждение Ag_2S в аммиачной среде; осаждение AgCl.

Ba. Отделение сульфидов, не растворимых в кислоте, и $Fe(OH)_3$ аммиаком; осаждение $BaCO_3$, $BaCrO_4$.

Ce. Осаждение в виде CeF_3; осаждение в виде $Ce(JO_3)_4$ после окисления с $KBrO_3$; отделение $Zr(JO_3)_4$ после восстановления перекисью водорода; осаждение $Ce(OH)_3$ и $Ce_2(C_2O_4)_3$.

W. Осаждение вольфрамовой кислоты, растворение в аммиаке и отделение $Fe(OH)_3$; отделение Ag_2S в аммиачной среде; отделение MoS_3 в присутствии винной кислоты; осаждение вольфрамовой кислоты.

Os. Отгонка в виде OsO_4 из $2N$ HNO_3; осаждение в виде сульфида.

Ir, Pt. Осаждение хлорплатината и хлороиридата высаливанием с NH_4Cl после окисления царской водкой; повторные растворения и высаливания в неокислительной среде во избежание осаждения Pd; кипячение с царской водкой для полного удаления Os и Ru; отделение Ir гидролизом при кипячении с $BaCO_3$; осаждения в разделенных фракциях Ir и Pt в виде металлов муравьиной кислотой.

Au. Экстракция из $1{,}5N$ HCl; осаждение аммиаком; осаждение золота гидрохиноном; переосаждение с SO_2.

Hg. Осаждение HgS, промывание многосернистым аммонием; отделение других сульфидов IV группы растворением в горячей $2N$ HNO_3; отгонка ртути при красном калении; осаждение HgS.

Tl. Экстракция $TlCl_3$ из $6N$ HCl эфиром после окисления Tl^{+} до Tl^{+++}, осаждение избытком аммиака; отделение золота гидрохиноном; осаждение TlJ после восстановления с SO_2.

Pb. Осаждение PbS; осаждение $PbSO_4$, растворение в уксуснокислом аммонии и осаждение $PbCrO_4$.

Bi. Осаждение Bi_2S_3, промывание многосернистым аммонием. Отделение AgCl; отделение $PbSO_4$, осаждение BiOCl.

Po. Методика очистки Po заимствована у Карракера и Темплетона [14]. Опыты показали, что в данном случае не образуется в заметном количестве других сравнительно долго живущих α-излучателей, кроме Po. Поэтому препараты Po, выделенные из общего раствора на серебряной фольге или просто испарением известной части исходного раствора, показывали в наших опытах такую же α-активность, как и очищенные препараты.

Методика счета и определение выходов

Препараты, подготовленные для измерения, представляли собой осадки весом до 10—15 мг, отфильтрованные на плоские круглые фильтры диаметром 2 см, помещенные на стандартные алюминиевые тарелочки с пологими низкими бортиками и отверстиями в дне. Тарелочки готовились из листового алюминия толщиной в 0,5 мм. Активности выделенных препаратов промерялись на соответствующих счетных устройствах в течение необходимого времени, и полученные данные служили для определения выходов.

Для перехода от относительных выходов к абсолютному попереч-
ому сечению реакции образования данного изотопа одновременно с
ишенью облучались мониторные алюминиевые фольги, в которых по
еакции $Al^{27}(p; 3p, n)$ получался Na^{24}. Сечение этой реакции принято
авным 11 mb. В качестве обычного репера применялся изотоп Sr^{89}, вы-
елявшийся при каждом облучении, сечение образования которого опре-
елялось по выходу Na^{24} из Al.

Измерения изотопов, претерпевающих β-распад (сюда относятся пре-
мущественно продукты деления, за исключением самых тяжелых
сколков, претерпевающих K-захват наряду с позитронным излучением),
роизводилось на стандартном торцовом счетчике с тонким слюдяным
кошком.

В необходимых и возможных случаях для уточнения идентифика-
ии изотопов производилось определение энергии β-лучей методом
оглощения или грубым β-спектрометром. Измерение α-активности про-
зводилось при помощи ионизационной камеры, присоединенной к ли-
ейному усилителю.

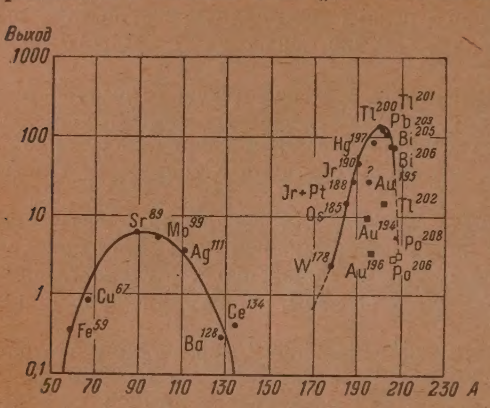
Самым трудным вопросом является измерение и определение выходов
зотопов, претерпевающих электронный захват с последующим излу-
ением рентгеновых лучей и γ-квантов, конвертированных в той или
ной мере. К подобным изотопам относится основная масса продуктов
ткалывания изучаемой реакции. В этом случае при любом методе
змерения для точного определения выхода нужно знать точную схему
аспада измеряемого изотопа с данными об энергии и количестве
-квантов на акт распада и соответствующими коэффициентами кон-
ерсии, а также отношение K- к L-захвату; необходимо, кроме того,
читывать выход флюоресценции, наличие электронов Оже и разнооб-
азного рентгеновского излучения после них. В данном случае целесо-
бразно пользоваться различными фильтрами, выделяя таким образом
келаемый вид излучения, для которого известны интенсивность (на
аждый акт распада) и эффективность счета в применяемом счет-
ом устройстве. Мы пользовались в этом случае двумя методами изме-
ения, контролирующими друг друга. Эффективности счета квантов
лектромагнитного излучения разной жесткости определены для
аждого из двух примененных нами счетных устройств другими авто-
ами [14, 15].

Во-первых, применялся стандартный торцовой счетчик с берилли-
выми, алюминиевыми и свинцовыми фильтрами. Во-вторых, применялся
илиндрический счетчик типа Б-1 (диаметр 10 мм, толщина алюмини-
вой стенки 0,1 мм) с алюминиевым чехлом толщиной 3 мм. В этом
ехле поглащались электроны и мягкое рентгеновское излучение (L_x,
M_x и т. д.) и в счетчике считались только K-лучи и γ-кванты. Для
того счетчика была определена эффективность счета, включающая в
ебя и геометрический фактор, для γ-излучения препарата Co^{60} (сред-
яя энергия γ-квантов равна 1,25 MeV) с известным числом распадов
единицу времени. Относительная эффективность счетчика для γ-квантов
ругих энергий определялась по кривой зависимости эффективности от
нергии для счетчика с оптимальным алюминиевым катодом, приве-
енной в статье [15]. Все препараты измерялись на этих двух счетных
стройствах, и результаты оказались в большинстве случаев удовле-
ворительно согласующимися.

Погрешности рассчитанных нами сечений образования отдельных
родуктов реакции складываются из частных погрешностей в определении
тдельных факторов; одни из них невелики, но другие могут быть замет-
ыми и, кроме того, трудно поддающимися учету. Однако согласие в
еличинах выходов, определенных различными методами, показывает,
то принятые нами возможные предосторожности, повидимому, позволили
збежать больших ошибок.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выделенные продукты реакций и определенные сечения их образования приводятся в таблице и на фиг. 1. В данном случае, за очень небольшим исключением, образующиеся продукты реакций деления и откалывания являются в основном радиоактивными ядрами, превращающимися посредством определенных цепочек распада в стабильные нуклиды. Поэтому представлялось наиболее целесообразным выделить последние члены активных цепочек, обычно сравнительно долгоживущие (в которые вливаются и, как правило, значительно более коротко живущие изобары) и переходящие затем в стабильные ядра. Выход этих последних членов цепочек обычно включает в себя практически полный выход всех изотопов с данным массовым числом.



Фиг. 1. Зависимость выходов продуктов реакций деления (в *mb*) и отщепления от массовых чисел образующихся ядер

Однако надо учитывать, что последний член цепочки может иметь и сравнительно малый период полураспада, присутствуя в момент выделения

Таблица

Сводная таблица измеренных сечений продуктов

Изотоп	σ_{mb} 660 Mev: торцовый счетчик	σ_{mb} 660 Mev: цилиндрич. счетчик	σ (660) среднее-взвешенное	σ (480) цилиндрич. счетчик [10]	σ (660)/σ (480) цилиндр. счетчик
Po 208	—	3,3 (α)	3,3	3,1	—
Po 206	—	3,0 (α)	3,0	2,6	—
Bi 206	90	61	75	71	0,85
Bi 205	83	73	78	77	0,9
Pb 203	132	90	110	100	0,9
Tl 202	10	20	15	12,3	1,6
Tl 201	110	140	125	129	1,1
Tl 200	142	140	140	130	1,1
Hg 197	82	86	87	86	1,0
Au 196	2	5	3,5	3,0	1,6
Au 195	22	28	28	26	1,1
Au 194	8	12	10	5,6	2,1
Ir 190	47	—	47	—	—
Ir 188	2,1	—	2,1	—	—
Pt 188	27	—	27	—	—
Os 185	15	14	15	—	—
W 178	2,5	1,8	2,5	0,78	2,3
Ce 134	—	0,42	0,42	0,11	3,8
Ba 128	—	0,3	0,3	0,2	1,5
Ag 111	3,7	—	3,7	3,1	1,2
Mo 99	5,4	—	5,4	4,4	1,23
Sr 89	6,4	6,4	6,4	4,4	1,45
Cu 67	0,86	—	0,86	—	—
Fe 59	—	0,36	0,36	0,15	2,4

за счет образования из предшествующего более долго живущего члена цепочки (например

$$Pt^{188} \xrightarrow[T=10{,}3\text{ дня}]{} Ir^{188} \xrightarrow[T=42\text{ часа}]{} Os^{188}\ \text{стаб}\Big)^{*}.$$

В подобных случаях выполнялось повторное выделение дочернего и материнского вещества в разные моменты по окончании облучения, что, в частности, позволяло определить их независимые выходы. Квадратами в таблице очерчены те изотопы и величины их выходов, ядра которых являются «экранированными» стабильными изобарами и поэтому получаются с независимым выходом и не выражают выхода всего массового числа. На фиг. 1 точки соответствующих выходов обозначены черными квадратами.

Основными выводами работы, вытекающими непосредственно из экспериментальных результатов, является следующее: отношение сечения реакции деления к сечению реакции отщепления для Bi (протоны энергии 660 MeV) найдено равным 7%, для протонов энергии 480 MeV это отношение, по проверенным данным, было найдено равным 5%.

Перед делением из ядра вылетают до 15—16 нуклонов, преимущественно нейтронов (протонов обычно не больше одного-двух, что подтверждается и опытами на толстослойных пластинках) [12,16].

Это может служить подтверждением эмиссионного характера деления висмута на быстрых частицах. В данном случае, видимо, преимущественно делятся ядра Po, Bi, Pb, Tl с большим недостатком нейтронов.

Осколки деления характеризуются отношением числа нейтронов к числу протонов, близким к 1,35, что согласуется с результатами других авторов [9]. Таким образом, деление на быстрых частицах не сопровождается перераспределением зарядов в образующихся осколках.

Определено, что при реакциях отщепления из ядер висмута на протонах энергии 660 MeV вылетает в среднем 2 протона и 8 нейтронов. С учетом интерполированных выходов невыделенных продуктов получаются примерно такие же значения. Укажем, что число протонов здесь может быть преувеличено, а число нейтронов соответственно преуменьшено (видимо не больше, чем на единицу) вследствие того, что в наших опытах выделялись не только непосредственные продукты реакции, но и их дочерние продукты. В отличие от легких и средних ядер продукты отщепления на висмуте получаются преимущественно нейтрон-дефицитными (по сравнению со стабильными ядрами).

Образование стабильных ядер оказывается мало вероятным (об этом также говорят небольшие выходы экранированных изотопов). Однако в тех случаях, когда элемент имеет много стабильных изотопов и область стабильности распространяется до довольно легких изотопов данного элемента (например у Hg, Pt), могут в значительной степени получаться и непосредственно эти легкие стабильные изотопы. Поэтому для некоторых массовых чисел определить экспериментально выход оказывается невозможным, хотя примерная оценка его и возможна путем интерполяции по общей кривой выходов.

Согласно кривым фиг. 2, выход ядер, далеких по A и Z от ядра мишени, растет с ростом энергии бомбардирующих частиц. При этом, однако, наблюдается также относительный рост выходов «экранированных» ядер (см. таблицу), т. е. ядер, соответствующих большей убыли заряда ядра-мишени (большему ΔZ) при данной потере массового числа (ΔA).

Надо иметь в виду, что образование данного ядра-продукта определяется общим числом протонов и нейтронов, выбитых и испаренных в

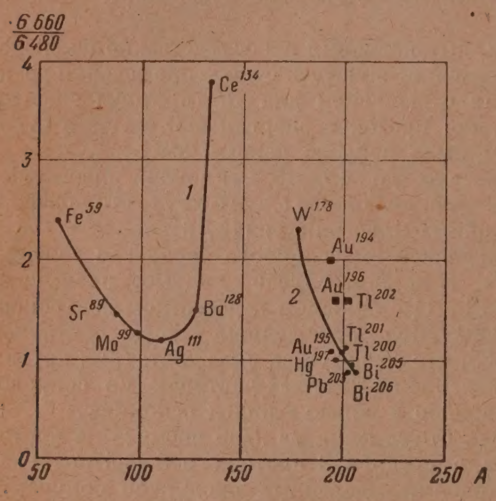
* Отметим, что существование обнаруженного нами ранее изотопа Pt^{188} недавно подтверждено в работе [17].

реакции глубокого отщепления*. Таким образом

$$\Delta Z = p_{\text{выб}} + p_{\text{исп}}$$

$$\Delta (A - Z) = n_{\text{выб}} + n_{\text{исп}}$$

Ясно, что здесь p — число протонов; n — число нейтронов. При заданном ΔA среднее значение ΔZ будет тем больше, чем больше будет отношение числа частиц выбивания к числу частиц испарения, так как отношение $\frac{p_{\text{выб}}}{n_{\text{выб}}}$, вообще говоря, больше $\frac{p_{\text{исп}}}{n_{\text{исп}}}$ (в компоненте испарения всегда сильно превалируют нейтроны). Следовательно, с ростом энергии частиц ΔZ (при заданном ΔA) растет, и кривая распределения выходов продуктов с заданным A смещается в сторону менее нейтронно-дефицитных продуктов.



Фиг. 2. Отношение сечений образования продуктов реакции при бомбардировке ядер висмута протонами с энергией 660 и 480 MeV

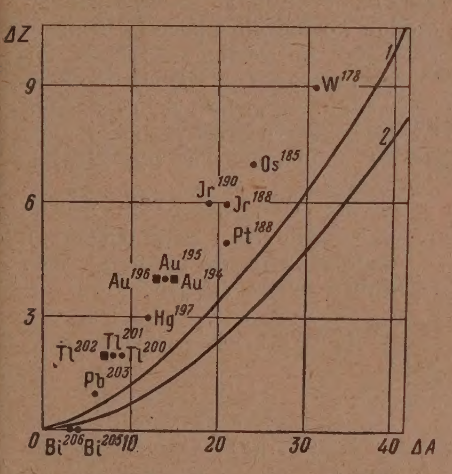
Деление ядер, образовавшихся из ядер висмута в результате реакции глубокого отщепления, носит эмиссионный характер [9]; другими словами, нейтронная ширина Γ_n больше ширины деления Γ_f для ядер с энергией возбуждения $u \geqslant 10$ MeV.

Таким образом, характер процесса деления (а следовательно, и кривая распределения выходов продуктов) для делящегося ядра с данными Z и $A - Z$ не зависит от энергии бомбардирующей частицы (все состояния с большим возбуждением «сняты» предварительным испарением нуклонов). С ростом энергии бомбардирующей частицы относительное число легких делящихся ядер растет, и общая кривая выходов продуктов деления (см. фиг. 2), расширяясь, смещается в сторону меньших A и Z. Однако, как следует из кривой *1* фиг. 2, с ростом энергии бомбардирующих частиц растет также относительный выход тяжелых продуктов деления; это можно объяснить либо асимметричным характером деления легких нейтронно-дефицитных ядер, либо, что менее вероятно, дополнительным выходом тяжелых осколков вследствие «внедрения» продуктов реакции отщепления в область продуктов реакции деления. Образование этих изотопов за счет выбивания и испарения одних протонов и нейтронов практически невозможно. Как это следует из простых энергетических соображений, оно может быть осуществлено лишь в результате испарения большого числа α-частиц [например реакции вида $Bi^{209}(p^{13\alpha;24n})Ce^{134}$], т. е. при условии весьма значительного и, следовательно, весьма мало вероятного отклонения числа α-частиц от среднего. Возможно также образование этого изотопа за счет выбивания более крупных осколков, что в известной мере явится вариантом явле-

* Испарение α-частиц (учтенное нами в дальнейшем) не меняет смысла приводимого рассуждения.

ния асимметричного деления. Окончательное решение вопроса следует отложить до постановки ряда дальнейших опытов.

Наблюдаемые нами ядра-продукты реакции отщепления образуются в результате каскадно-ядерного процесса, приводящего к выбиванию нескольких нуклонов из ядра висмута (а в случае захвата протона из ядра полония) с последующей эмиссией дополнительных нуклонов «испарения» из возбужденного ядра. При заданной энергии возбуждения



Фиг. 3. Зависимость потери заряда ΔZ ядром мишени Bi^{209}_{83} от числа выбитых и испаренных нуклонов (ΔA): $1 - V_p = 5$ MeV; $V_\alpha = 10$ MeV; $2 - V_p = 8$ MeV; $V_\alpha = 17{,}5$ MeV

Фиг. 4. Зависимость энергии возбуждения ядра u от числа испаренных им нуклонов ΔA: $1 - V_p = 8$ MeV; $V_\alpha = 17{,}5$ MeV; $2 - V_p = 5$ MeV; $V_\alpha = 10$ MeV

ядра (u) общее число испаренных нуклонов может быть рассчитано при использовании простейшего варианта теории при помощи уравнений:

$$\frac{du}{dA} = \frac{\Gamma_p(\varepsilon_p + 2T + V_p) + \Gamma_n(\varepsilon_n + 2T) + \Gamma_\alpha(\varepsilon_\alpha + 2T + V_\alpha)}{\Gamma_p + \Gamma_n + 4\Gamma_\alpha};$$

$$\frac{\Gamma_p}{\Gamma_n} = \left(1 + \frac{V_p}{T}\right) e^{-\frac{V_p}{T}} \cdot \frac{Z}{A - Z};$$

$$\frac{\Gamma_\alpha}{\Gamma_p} \approx 0.5,$$

где A — число нуклонов в ядре; T — температура ядра ($u \approx 0{,}1\, AT^2$); ε_x — энергия связи частиц в ядре ($\varepsilon_p = \varepsilon_n \approx 8$ MeV; $\varepsilon_\alpha = -3$MeV); V_α — кулоновский барьер (V_p — барьер для протонов); Γ_γ, Γ_n, Γ_α — соответственные ширины (пропорциональные вероятности выхода частиц из вобзужденного ядра). Отношение Γ_α / Γ_p, равное 0,5, взято по данным работы [5].

Оценка величины эффективного барьера (V_p или V_α) затруднительна; для сильно возбужденных ядер он значительно ниже величины барьера для ядра в основном состоянии [5]. Для сравнения мы выполнили численно-графические расчеты для двух значений параметров: $V_p = 8$ MeV; $V_\alpha = 17{,}5$ MeV и $V_p = 5$ MeV; $V_\alpha = 10$ MeV (последний случай едва ли реален).

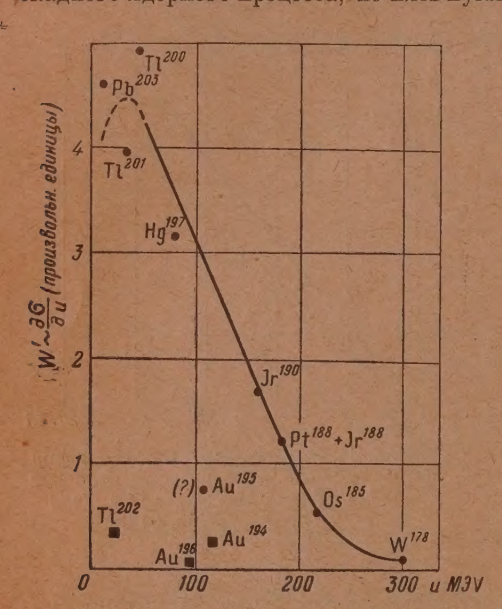
На фиг. 3 изображены рассчитанные нами кривые зависимости величины потери заряда ΔZ ($\Delta Z = 83 - Z$ ядра-продукта) от величины изменения массового числа ($\Delta A = 209 - A$ ядра-продукта). ΔA, очевидно,

просто равно общему числу испаренных нуклонов. Наблюдаемые нами ядра (вернее, соответствующие экспериментальные точки) изображены кружками, рядом с которыми стоит символ соответствующего изотопа.

Как следует из рассмотрения кривых фиг. 4, величина u (и, тем более, $u \frac{dA}{du}$, см. далее) как функция ΔA сравнительно слабо зависит от избранного варианта значений величин V_p и V_α.

Если предположить, что во всех случаях ядро Bi теряло, вследствие каскадного ядерного процесса, по пять нуклонов до начала процесса испарения *, то можно построить, конечно, в весьма грубом приближении, кривую распределения вероятности возбуждения ядра до данной энергии u; ($W'(u) \sim \sim \frac{d\sigma_{\text{полн}}}{du}$, где $\sigma_{\text{полн}}$ — полное сечение неупругого взаимодействия протона с ядром висмута). При этом следует заметить, что

$$W(u)\,dA = W(u)\frac{dA}{du}\,du = = W'(u)\,du.$$



Фиг. 5. Плотность вероятности возбуждения ядра, образовавшегося из Bi^{209}_{83} в результате каскадно-ядерного процесса ($E_p = 660$ MeV).

Здесь $W(u)$ — плотность вероятности, рассчитанная на единичный интервал массовых чисел; $W'(u)$ — вероятность на единичный интервал энергии возбуждения. Величины $W'(u)$ находятся сопоставлением кривых выходов (фиг. 1) и нижней кривой (фиг. 4). Из последней кривой, кроме того, могут быть получены и соответствующие значения производной $\frac{dA}{du}$.

Результат подобных преобразований изображен кривой фиг. 5. Средняя энергия возбуждения оказывается при этом ~ 90 MeV. Выбор второго варианта значений параметров V_p и V_α приводит нас к меньшему (и, видимо, менее достоверному) значению $u \approx 70$ MeV. Указанную величину $u \approx 90$ MeV следует рассматривать лишь как сравнительно грубое приближение, скорее всего несколько преуменьшающее истинную величину средней энергии возбуждения, хотя она и согласуется с расчетными результатами наилучшим образом [16]. Действительно, образование ядер, далеких по Z и A от ядра мишени, вероятно происходит после выбивания меньшего, чем в нашем расчете (~ 5), числа частиц.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить глубокую благодарность М. Г. Мещерякову и эксплоатационному персоналу синхроциклотрона Института ядерных проблем АН СССР за помощь в проведении опытов.

---

* При энергии протонов в 700 MeV и массовом числе бомбардируемого ядра ≈ 100 число нуклонов выбивания (исключая бомбардирующий протон) примерно равно 3 [20]. Число нуклонов выбивания сравнительно медленно растет с ростом A. Полагая его пропорциональным $A^{1/3}$, мы получаем для ядра Bi, при той же энергии падающего протона, 5—6 нуклонов выбивания.

ВЫВОДЫ

1. Выделены и идентифицированы 24 радиоактивных изотопа 17 элементов, образующихся при бомбардировке висмута протонами с энергией 660 MeV.

2. Определены выходы продуктов реакции; отношение сечений реакции деления к сечению реакции глубокого отщепления найдено $\sim 0,07$.

3. Реакции деления предшествует вылет в среднем 15—16 нуклонов; при реакции отщепления вылетают в среднем 2 протона и 8 нейтронов.

4. С ростом энергии бомбардирующих протонов наблюдается смещение выходов в область стабильности и, видимо, увеличение асимметричности деления сильно возбужденных ядер. Полученные результаты позволяют оценить среднюю энергию возбуждения ядер, образующихся в результате каскадно-ядерного процесса, величиной ~ 90 MeV.

Радиевый институт
им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
14.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Marquez, Phys. Rev. 86, 405 (1952).
2. G. Rudstam a. oth., Phys. Rev. 87, 358 (1952).
3. R. Batzel, D. Miller, G. Seaborg, Phys. Rev. 84, 671 (1951).
4. L. Marquez, Phys. Rev. 88, 225 (1952).
5. H. Hopkins, Phys. Rev. 77, 717 (1950).
6. M. Lindner, J. Perlman, Phys. Rev. 78, 499 (1950).
7. R. Fink, E. Wiig, Phys. Rev. 94, 1357 (1954).
8. E. Belmont, I. Miller, Phys. Rev. 96, 1554 (1954).
9. R. Goeckerman, I. Perlman, Phys. Rev. 76, 628 (1949).
10. Б. А. Никитин, А. Н. Мурин, Б. К. Преображенский, направлено в печать, 1953.
11. W. Bennett, Phys. Rev. 94, 997 (1954).
12. P. O'Connor, G. Seaborg, Phys. Rev. 74, 1189 (1948).
13. Н. А. Перфилов и В. И. Остроумов, ДАН 103, № 2 (1955).
14. Karraker, Templeton, Phys. Rev. 81, 510 (1951).
15. G. Wilkinson, Phys. Rev. 80, 495 (1950).
16. H. Bradt, Helv. Phys. Acta 19, 77 (1946).
17. Mc Manus, Sharp, Gelleman, Bull. Am. Phys. Soc. 28, 20 (1953).
18. R. Naumann, Phys. Rev. 96, 90 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 4

Э. М. ИОФФЕ

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В СИСТЕМАХ С АНОМАЛЬНЫМИ СМЕШАННЫМИ КРИСТАЛЛАМИ

СООБЩЕНИЕ 4. СИСТЕМЫ $NH_4Cl - CuCl_2 - H_2O$ и $NH_4Cl - CrCl_3 - H_2O$

В предыдущих работах нами было показано, что лучшей характеристикой систем, состоящих из аномальных смешанных кристаллов и раствора, является коэффициент распределения микрокомпонента между насыщенным раствором и кристаллами второго вещества. Пользуясь этой величиной для изучения систем, состоящих из хлористого аммония и хлоридов тяжелых металлов, на примере системы $NH_4Cl - FeCl_3 - H_2O$ мы доказали [1], что здесь мы имеем дело с коллоидным твердым раствором, отличительным признаком которого является наличие нижней границы образования. Работами Хлопина и Никитина было установлено, что для образования смешанных кристаллов нового рода [2] и аномальных смешанных кристаллов [3] необходимо, чтобы на поверхности растущего кристалла встретилось рядом такое количество ионов второго компонента, чтобы они могли образовать участок своей кристаллической решетки. Если же концентрация второго компонента очень мала, то вероятность встречи рядом нескольких простых или комплексных ионов второго компонента очень незначительна и смешанные кристаллы не могут образоваться. Это значит, что в подобных системах существует нижняя граница образования. В случае истинных смешанных кристаллов, где замещение происходит ион за ион или атом за атом, нижней границы образования никогда не наблюдалось.

Для системы $NH_4Cl - FeCl_3 - H_2O$ нами было показано, что коэффициент распределения железа, начиная с некоторой концентрации его в растворе, при дальнейшем ее уменьшении начинает падать, стремясь к нулю. Это доказывает существование нижней границы образования в системе с железом. Для того чтобы существование нижней границы образования стало критерием для отличия истинных смешанных кристаллов от аномальных, необходимо в этом направлении изучить ряд типичных систем . Изучение системы, состоящей из хлористого аммония и хлорида двухвалентного металла, а именно системы $NH_4Cl - MnCl_2 - H_2O$, показало сильное ее отличие от аналогичной системы с железом. В то время как для системы $NH_4Cl - FeCl_3 - H_2O$ коэффициент распределения начинает падать с концентрации железа порядка 10^{-2} мол., для системы с марганцем он остается постоянным в широком интервале концентраций, а именно до 10^{-6} мол. Сильно отличаются и коэффициенты распределения, имеющие значения в случае железа 0,026 (максимальное), а в случае марганца— 0,76,т.е.коэффициент распределения для марганца почти в 30 раз больше, чем для железа.

Целью настоящей работы явилась проверка выводов, сделанных нами на основании изучения распределения в системах $NH_4Cl - FeCl_3 - H_2O$ и $NH_4Cl - MnCl_2 - H_2O$ путем исследования аналогичных им систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве системы, аналогичной системе с марганцем, мы выбрали систему NH_4Cl—$CuCl_2$—H_2O ввиду того, что радиус иона двухвалентной меди по размеру очень близок к радиусу иона духвалентного марганца и двойная соль $2NH_4Cl_2 \cdot MnCl_2 \cdot 2H_2O$ имеет тот же состав, что и двойная соль $2NH_4Cl \cdot CuCl_2 \cdot 2H_2O$.

В нашей работе мы пользовались методикой, разработанной Хлопиным [4] и его учениками, для изучения распределения микрокомпонента между твердой и жидкой фазами. Существует три пути для достижения равновесия: путь «снизу», когда к равновесию приходят перекристаллизацией кристаллов макрокомпонета в его насыщенном растворе, содержащем микрокомпонент. Второй путь, когда перекристаллизации подвергаются смешанные кристаллы в насыщенном растворе чистого макрокомпонента. И, наконец, третий путь, состоящий в достижении равновесия кристаллизацией из пересыщенных растворов при быстром перемешивании. Все сказанное о путях достижения равновесия в случае истинных смешанных кристаллов, как показали наши исследования [5], относится также и к аномальным смешанным кристаллам. В нашей работе мы пользовались третьим методом достижения равновесия.

Итак, одной из задач настоящего исследования является выяснение вопроса о существовании нижней границы образования в системе NH_4Cl—$CuCl_2$—H_2O. Нижнюю границу образования мы искали, определяя коэффициенты распределения при различном содержании микрокомпонента в растворе. Коэффициент распределения D удобнее всего выражать в следующем виде:

$$\frac{x}{y} = D\frac{100-x}{100-y}$$

где x и y — обозначают количества перешедших в кристаллы микро- и макрокомпонентов, выраженные в процентах от общего их содержания в системе. Система изучалась при 0°. При работе пользовались трижды перекристаллизованным NH_4Cl.

Опыты обычно велись следующим образом: в стеклянную пробирку, емкостью примерно 75 мл, отвешивалось нужное количество кристаллов хлористого аммония, затем прибавлялось 30 мл исходного раствора, представляющего собой насыщенный при 0° раствор хлористого аммония, в котором в качестве микрокомпонента содержалось определенное количество хлористой меди. Пробирку закрывали притертой пробкой и нагревали в горячей воде до полного растворения твердой фазы, после чего пробирка помещалась в термостат с тающим льдом. Раствору давали принять температуру термостата, после чего при помощи мотора энергично перемешивали раствор винтообразной стеклянной мешалкой в течение 4 час. Затем вращение прекращалось, мешалка удалялась, кристаллы отделялись от маточного раствора и промывались насыщенным при 0° раствором хлористого аммония, предварительно охлажденным до той же температуры.

Контроль за распределением микрокомпонента между жидкой и твердой фазой мы вели, определяя количество меди в исходном расворе и в кристаллах, а иногда и в растворе после опыта. В интервале концентраций меди от $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ до $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ мол. мы определяли ее колориметрическим методом, по интенсивности голубой окраски, обусловленной образованием тетрахлоркупроата.

Для того чтобы снизить концентрацию меди в исходном растворе и получить при этом надежные результаты, мы вместо обычных 25—30 мл брали на опыт литр и более раствора. Таким способом удавалось определить коэффициенты распределения при концентрации меди в исходном растворе, равной $7{,}0 \cdot 10^{-5}$ мол. В этих случаях мы сначала осаждали медь

сероводородом в кислой среде. Затем после сжигания фильтра осадок растворяли в нескольких каплях соляной кислоты, разбавляли дистиллированной водой, нейтрализовали и колометрировали обычным способом. Точность колориметрических определений 3—4%.

Для дальнейшего снижения концентрации меди в исходном растворе мы перешли от обычных методов контроля за распределением к радиометрическим. С этой целью мы воспользовались одним из радиоактивных изотопов меди, а именно Cu^{64}, имеющим период полураспада, равный 12,8 часа. Измерения производились при помощи установки типа «Б» на трубке $Б_1$ по β-лучам. Полученные результаты представлены в табл. 1, где через D обозначен коэффициент распределения.

Таблица 1

Количество Cu на 1 мл исх. раствора в г	Концентрация Cu в молях	Осаждение NH_4Cl в %	Колич. Cu в кристал. в %	D по кристаллам	D по раствору	Метод определения меди
0,00222	$3,5\cdot10^{-2}$	30,0	21,2	0,62	—	Колориметрический
0,00222	$3,5\cdot10^{-2}$	30,0	20,7	0,61	—	»
0,00044	$7,0\cdot10^{-3}$	23,0	13,7	0,53	—	»
0,00044	$7,0\cdot10^{-3}$	20,0	12,7	0,56	0,58	»
0,00044	$7,0\cdot10^{-3}$	30,0	16,6	0,46	0,43	»
0,00044	$7,0\cdot10^{-3}$	30,0	16,2	0,45	—	»
0,00022	$3,5\cdot10^{-3}$	30,0	15,1	0,47	0,49	»
0,0000045	$7,0\cdot10^{-5}$	30,0	20,4	0,59	—	Колориметрический с предварительным осаждением сероводородом
0,0000045	$7,0\cdot10^{-5}$	30,0	19,8	0,58	—	
$1,7\cdot10^{-5}$	$2,7\cdot10^{-4}$	30,0	16,7	—	0,47	Опыты с радиомедью
$1,3\cdot10^{-8}$	$2,1\cdot10^{-7}$	30,0	18,8	0,54	—	
				Среднее 0,53	Среднее 0,49	

Полученные результаты показывают, что в интервале концентраций меди в исходном растворе, порядка от 10^{-2} до 10^{-7} мол., численное значение коэффициента распределения остается постоянным и в среднем по кристаллам равным 0,53, а по раствору — 0,49.

В качестве системы, аналогичной системе $NH_4Cl—FeCl_3—H_2O$, мы выбрали для изучения распределения систему $NH_4Cl—CrCl_3—H_2O$. Система изучалась теми же методами, что и система с медью, т. е. равновесие достигалось кристаллизацией из пересыщенных растворов при быстром перемешивании. Система изучалась при 0°.

Первые же опыты показали, что коэффициент распределения хрома между твердой и жидкой фазами имеет в этой системе чрезвычайно малую величину и что здесь необходимо применение радиоактивного индикатора даже при работе с достаточно большими концентрациями хрома в исходном растворе. С этой целью мы воспользовались одним из радиоактивных изотопов хрома — Cr^{51} с периодом полураспада 26,5 дня. Измерения производились на установке типа «Б», на трубке $Б_1$, по β-лучам. Исходные растворы представляли собой насыщенный при 0° раствор хлористого аммония, содержащий в качестве микрокомпонента то или иное количество хлорида хрома.

Контроль за распределением хрома между жидкой и твердой фазой мы вели только анализом кристаллов. Анализ кристаллов производился следующим образом: кристаллы осторожно высушивались в кварцевом стакане на песчаной бане, обрабатывались крепкой азотной кислотой и остав-

влялись на бане до полного удаления хлористого аммония. Затем стакан тщательно омывался водой и раствор, содержащий хлорид хрома, по каплям переносился на алюминиевую тарелочку, где выпаривался при помощи лампы инфракрасного света. Затем активность кристаллов измерялась на β-счетчике. Определение активности исходного раствора производилось тем же методом, которым измерялась активность кристаллов.

Концентрацию хрома в исходных растворах мы определяли весовым путем, осаждая его в виде гидроокиси с последующим прокаливанием и взвешиванием в виде Cr_2O_3. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Количество Cr на 1 мл исходн. раствора в г	Концентр. Cr в мол.	Количество		D	Активность в импульсах, взятая на опыт	Активность в импульсах в кристаллах
		NH_4Cl в кристал. в %	Cr в кристал в %			
0,0291	$5{,}6\cdot10^{-1}$	30	0,11	0,0026	473 500	537
0,0291	$5{,}6\cdot10^{-1}$	30	0,08	0,0020	470 000	360
0,0204	$4{,}0\cdot10^{-1}$	30	0,10	0,0023	159 500	160
0,0151	$2{,}9\cdot10^{-1}$	30	0,12	0,0028	77 500	96
0,0151	$2{,}9\cdot10^{-1}$	30	0,09	0,0021	75 000	66
0,0135	$2{,}6\cdot10^{-1}$	30	0,08	0,0020	168 850	128
0,0135	$2{,}6\cdot10^{-1}$	30	0,09	0,0021	177 100	162
0,0115	$2{,}2\cdot10^{-1}$	30	0,11	0,0026	601 250	630
0,0115	$2{,}2\cdot10^{-1}$	30	0,10	0,0023	300 625	296
			Среднее	0,0023		
0,0025	$4{,}8\cdot10^{-2}$	30	0,04	0,0010	73 650	27
0,0025	$4{,}8\cdot10^{-2}$	30	0,05	0,0012	73 620	38
0,0025	$4{,}8\cdot10^{-2}$	30	0,06	0,0014	69 225	40
0,0024	$4{,}6\cdot10^{-2}$	30	0,04	0,0010	51 450	23
0,0024	$4{,}6\cdot10^{-2}$	30	0,05	0,0011	51 450	29
			Среднее	0,0011		
0,00044	$8{,}4\cdot10^{-3}$	30	Смешанные кристаллы не образуются		26 875 26 875	2 3

Первая серия опытов сделана на растворах, содержащих от 0,0291 до 0,0115 г хрома на 1 мл раствора. В пределах этих концентраций коэффициент распределения D остается постоянным, несмотря на уменьшение содержания хрома в растворе более чем в 2,5 раза, и в среднем равным 0,0023. Исходный раствор 2-й серии опытов содержал 0,0025 г хрома на 1 мл раствора, т. е. концентрация хрома в нем была уменьшена еще в 4,6 раза по сравнению с предыдущим исходным раствором. Из табл. 2 мы видим, что коэффициент распределения по сравнению с предыдущей серией опытов уменьшился в 2 раза и в среднем равен 0,0011. Последнюю серию опытов мы провели на исходном растворе, содержащем 0,0044 г хрома на 1 мл исходного раствора. Здесь хром целиком остается в растворе, в то время как 30% взятого на опыт хлористого аммония переходит в осадок. Итак, при уменьшении концентрации хрома от 0,0291 до 0,00044 г на 1 мл происходит падение коэффициента распределения от его максимального значения до нуля и, следовательно, в этой системе имеется нижняя граница образования.

Работа с этой системой сильно усложняется благодаря чрезвычайно малой величине коэффициента распределения, и получить здесь надежные результаты можно, только употребляя препараты с очень большой удельной активностью. Для того чтобы сравнить между собой поведение всех четы-

Таблица 3

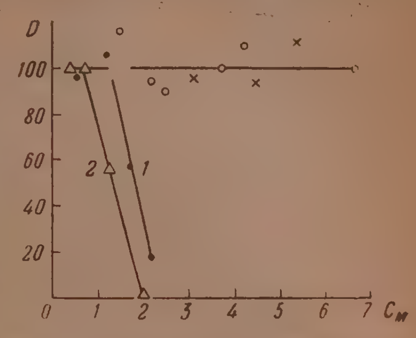
Концентрация Fe в мол.	$C_м$	D среднее	D в % от макс.	D макс. среднее
		Система $NH_4Cl — FeCl_3 — H_2O$		
0,27	0,57	0,026	94,6	0,0275
0,055	1,26	0,029	105,5	
0,017	1,77	0,015	54,6	
0,0059	2,23	0,005	18,2	
		Система $NH_4Cl — CrCl_3 — H_2O$		
$5{,}6\cdot10^{-1}$	0,25	0,0023	100,0	0,0023
$2{,}7\cdot10^{-1}$	0,57	0,0023	100,0	
$2{,}2\cdot10^{-1}$	0,66	0,0024	100,5	
$4{,}8\cdot10^{-2}$	1,32	0,0011	48,0	
		Система $NH_4Cl — MnCl_2 — H_2O$		
$4{,}0\cdot10^{-3}$	2,40	0,73	92,3	0,80
$8{,}0\cdot10^{-4}$	3,10	0,76	95,0	
$3{,}4\cdot10^{-4}$	3,47	0,78	97,5	
$6{,}6\cdot10^{-5}$	4,18	0,87	108,7	
$4\cdot10^{-5}$	4,40	0,75	93,8	
$4\cdot10^{-6}$	5,40	0,89	111,3	
		Система $NH_4Cl — CuCl_2 — H_2O$		
$3{,}5\cdot10^{-2}$	1,45	0,61	115,0	0,53
$7\cdot10^{-3}$	2,46	0,50	94,3	
$2{,}7\cdot10^{-4}$	3,6	0,47	97,9	
$7{,}0\cdot10^{-5}$	4,15	0,58	109,4	
$2{,}3\cdot10^{-7}$	6,7	0,54	101,9	

рех систем, состоящих из хлористого аммония и хлоридов трехвалентных железа и хрома и хлоридов двухвалентных марганца и меди, отложим на оси абсцисс отрицательные логарифмы молярных концентраций микрокомпонента в растворе ($C_м$), а на оси ординат — коэффициенты распределения D, выраженные в процентах от его максимального значения в данной системе. При таком способе изображения результатов можно наглядно показать зависимость коэффициента распределения микрокомпонента от концентрации микрокомпонента в растворе и получить кривые, вполне сравнимые друг с другом, несмотря на то, что отдельные значения коэффициентов распределения могут отличаться во много раз.

Кривые, выражающие зависимость коэффициента распределения микрокомпонента от концентрации микрокомпонента в растворе, представлены на фиг. 1.

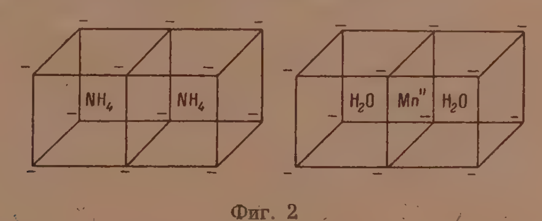
Для системы с железом кривая *1* имеет следующую форму: сначала она идет параллельно оси абсцисс. Это значит, что, несмотря на уменьшение концентрации железа в растворе, коэффициент распределения остается постоянным. Однако, начиная с некоторой концентрации железа в растворе, коэффициент распределения начинает падать, вследствие чего кривая идет под углом по отношению к оси абсцисс. Кривая *2* зависимости коэффициента распределения хрома от концентрации его в растворе, так же как для железа, сначала идет параллельно оси абсцисс, несмотря на уменьшение концентрации хрома в растворе в два с лишним раза. При дальнейшем уменьшении концентрации хрома в исходном растворе коэффициент

распределения начинает резко падать, вследствие чего кривая идет под углом по отношению к оси абсцисс. Так обстоит дело в случае распределения хлоридов трехвалентных металлов. Кривая зависимости коэффициента распределения от концентрации двухвалентных марганца и меди в растворе имеет совершенно иной характер: в то время, как в системах с железом и хромом коэффициенты распределения начинают падать, при концентрации микрокомпонента в растворе порядка 10^{-2} мол., в системе с марганцем в интервале концентраций порядка от 10^{-3} до 10^{-6} мол., а в системе с медью от 10^{-2} до 10^{-7} мол., коэффициент распределения остается постоянным. На фиг. 1 мы видим, что кривая для системы с марганцем и для системы с медью представляет собой прямую линию, параллельную оси абсцисс.



Фиг. 1. ● — Fe; Δ — Cr; × — Mn; ○ — Cu

Сравнивая поведение при распределении систем NH_4Cl — $MnCl_2$ — H_2O и NH_4Cl — $CuCl_2$ — H_2O, видим, что они ведут себя совершенно аналогичным образом, ибо если для них и существует нижняя граница образования, то она лежит ниже пределов, изученных нами.



Фиг. 2

По мнению большинства авторов [6], компонентом-гостем в системе с марганцем является комплексный анион $(MnCl_4 \cdot 2H_2O)''$. Повидимому, и в системе с медью компонентом-гостем является комплексный анион $(CuCl_4 \cdot 2H_2O)''$. Нам кажутся достаточно обоснованными и подкрепленными надежными экспериментальными данными, представления Гринберга и Вальдена [7], изучившими и определившими при помощи рентгеновского анализа структуру двойной соли $2NH_4Cl \cdot MnCl_2 \cdot 2H_2O$ и нашедшими, что она имеет много сходства со структурой NH_4Cl и может быть выведена из нее следующим образом: возьмем две элементарных ячейки NH_4Cl, имеющих общую плоскость и состоящую из 12 ионов хлора и 2 ионов аммония, расположенных в центрах двух взятых элементарных кубов (фиг. 2). Две элементарных ячейки NH_4Cl, имеющие общую плоскость, с 12 ионами Cl в углах и 2 ионами NH_4 в центрах кубов, мало изменяются по размерам и электрическому полю, если ионы NH_4 заменить в них молекулами воды, и ион $Mn^{\cdot\cdot}$ расположить между 4 ионами Cl' в плоскости, общей для обеих ячеек. Образование смешанных кристаллов Гринберг и Вальден объясняют возможностью замещения группы $2NH_4 \cdot 4Cl'$ в решетке NH_4Cl на комплексный анион $(MnCl_4 \cdot 2H_2O)''$. Если такое замещение действительно имеет место, то в данном случае не должно быть нижней границы образования.

Нам кажется, что если все эти рассуждения справедливы в отношении системы с марганцем, то их можно также отнести и к системе с медью, ибо размеры радиуса вполне позволяют иону меди расположиться в решетке хлористого аммония подобно иону марганца. По аналогии с марганцем мы считаем, что компонентом-гостем в системе с медью является комплексный

анион $(CuCl_4 2H_2O)''$. Подобное замещение не может, однако, иметь места в случае систем $NH_4Cl—FeCl_3—H_2O$ и $NH_4Cl—CrCl_3—H_2O$, так как здесь комплексный анион $(FeCl_5 \cdot H_2O)''$ и $(CrCl_5 \cdot H_2O)''$ имеет 5 ионов хлора, из которых один оказывается лишним. Этот факт, безусловно, должен найти свое отражение в строении смешанных кристаллов.

Если смешанные кристаллы, образованные хлористым аммонием и хлоридом железа, изучены многими авторами с различных сторон [6], то относительно системы с хромом в литературе имеется довольно мало указаний. Известно, что Ретгерс [8] получил смешанные кристаллы при кристаллизации хлористого аммония из водного растора, содержащего хлорид хрома, причем $CrCl_3$ захватывается твердой фазой в очень небольших количествах. Джонсон [9] указывает также, что хлористый аммоний окрашивается в зеленый цвет при кристаллизации из раствора, содержащего хлорид хрома. Относительно двойных солей, образуемых хлористым аммонием и хлоридом хрома, известно, что Ларсон [10] приготовил двойную соль состава $NH_4Cl \cdot CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Неуман [11] приготовил двойную соль состава $2NH_4Cl \cdot CrCl_3 \cdot H_2O$ или $(NH_4)_2[CrCl_5 \cdot H_2O]$, которую Вернер [12] и другие изображают, как $[Cr(H_2O)Cl_5(NH_4)_2]$.

Если для системы $NH_4Cl—FeCl_3—H_2O$ многими авторами с достоверностью показано, что компонентом-гостем является комплексный анион $(FeCl_5 \cdot H_2O)''$, то для системы с хромом этот вопрос пока не является окончательно решенным. Однако по аналогии с железом можно предполагать, что компонентом-гостем в системе с хромом является комплексный анион $(CrCl_5 \cdot H_2O)''$, так как на это указавает сходство в характере кривых зависимости коэффициента распределения от концентрации микрокомпонента в растворе в случае железа и хрома. С другой стороны, на это указывает результат нескольких опытов, поставленных для решения вопроса о том, как ведут себя при распределении два или несколько микрокомпонентов при их одновременном присутствии в растворе в случае аномальных смешанных кристаллов. Опыты показали, что присутствие в растворе хлорида меди не сказывается на распределении хрома между жидкой и твердой фазой, в то время как присутствие $FeCl_3$ оказывает существенное влияние на величину коэффициента распределения, а именно: среднее его значение увеличивается в 2,5 раза. При этом следует отметить, что характер кривой зависимости коэффициента распределения от концентрации микрокомпонента в растворе остается неизменным. Отсюда можно сделать вывод, что компонентом-гостем в системе с хромом является комплексный анион $(CrCl_5 \cdot H_2O)''$, который при кристаллизации отлагается на готовых участках решетки, образованных изоморфным с ним комплексным анионом $(FeCl_5 \cdot H_2O)''$, что и является причиной увеличения коэффициента распределения хрома.

ВЫВОДЫ

1. Данные распределения малых количеств вещества между жидкой ти вердой фазой в системах, состоящих из хлористого аммония и хлоридов трехвалентных металлов железа и хрома, указывают на существование нижней границы образования и на коллоидную природу смешанных кристаллов $NH_4Cl—FeCl_3$ и $NH_4Cl—CrCl_3$.

2. Распределение в системах, состоящих из хлористого аммония и хлоридов двухвалентных металлов марганца и меди, характеризуется постоянством значения коэффициента распределения в широком интервале концентраций.

3. Схема Гринберга и Вальдена хорошо объясняет различие в поведении при распределении хлоридов двухвалентных Mn и Cu и трехвалентных Fe и Cr между насыщенным раствором и кристаллами хлористого аммония.

Радиевый институт
им. В. Г. Хлопина
Академии наук СССР

Поступило
2.VIII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. М. Иоффе и Б. А. Никитин. Изв. АН СССР, ОХН, 1942, № 6, 383.
2. V. Chlopin u. B. Nikitin, Zeit. f. phys. Chem. 145, 137 (1929); Б. А. Никитин, Тр. Радиевого института, I, 76 1930 г.
3. Б. А. Никитин, Сб. К 50-летию научной деятельности акад. В. И. Вернадского, Изд. АН СССР, 1936 г.
4. В. Г. Хлопин, Тр. Радиевого института 4, 34, 1938 г.
5. Э. М. Иоффе и Б. А. Никитин, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, № 3, 191.
6. Н. С. Курнаков и Н. К. Воскресенская, Изв. АН СССР, ОХН, 1937, № 3, 607; E. Gruner u. L. Sieg, Z. anorg. allg. Chem. 229, 175 (1936); H. W. Foot a. B. Saxton, J. Am. Chem. Soc. 36, 8 (1914); O. Lehman, Molekularphys. 1. 427 (1888).
7. A. L. Greenberg u. G. H. Walden, J. Chem. Phys., 8, 645 (1940).
8. I. W. Retgers, Z. phys. Chem. 9, 390, 385 (1892).
9. A. Johnsen, Neues Jahrb. Minii 113 (1903).
10. N. Larsson, Z. anorg. Chem. 110, 153 (1920).
11. G. Neumann, Ann. 244, 339 (1888).
12. A. Werner u. A. Gubster, Ber. 34, 1603 (1901).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

М. М. ДУБИНИН и Е. Д. ЗАВЕРИНА

ПРИРОДА ПОВЕРХНОСТИ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

СООБЩЕНИЕ 1. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТЕРМ СОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА И ВОДЫ

На основании результатов химического анализа органическое вещество активных углей, в основном, состоит из углерода. В случае активирования или термической обработки углей при достаточно высоких температурах содержание углерода может достигать 98—99%.

При обычных условиях хранения и применения активные угли находятся в контакте с воздухом и в той или иной степени увлажнены. В результате активированной адсорбции и хемосорбции кислорода на поверхности угля находятся химически связанные атомы кислорода, образующие поверхностные окислы, состав и свойства которых зависят от температурных условий взаимодействия кислорода с углем [1—3]. При длительном хранении угля продолжается медленный процесс окисления его поверхности с образованием кислых поверхностных окислов [4]. По опытам Пирса и его сотрудников активные угли медленно взаимодействуют с сорбированной водой с образованием кислородных поверхностных комплексов [5].

Все эти наблюдения позволяют сделать вывод, что при обычных условиях поверхность активных углей состоит не только из атомов углерода, а в той или иной степени окислена. Состояние равновесия в результате окисления, повидимому, не достигается и происходит медленное дальнейшее окисление поверхности активного угля. Конечный продукт окисления — углекислый газ — постепенно десорбируется из угля.

В общем случае сорбция парообразных веществ активными углями зависит от химической природы и пористой структуры адсорбента. Изучению влияния поверхностных окислов на адсорбцию паров активными углями посвящены работа Брунса [6] и наши исследования [7,8]. Полярные свойства поверхностных окислов, имеющих характер мономолекулярных покрытий, по-разному сказываются на компонентах адсорбционных сил. Как видно из наших опытов [7], поверхностные окислы оказывают несущественное влияние на дисперсионное взаимодействие молекул аполярных веществ, например бензола, с поверхностью угля. Однако в случае адсорбции полярных молекул, например метилового спирта и воды, поверхностные окислы значительно изменяют характер адсорбции в начальных участках изотермы, в особенности при относительно малой роли дисперсионных сил в адсорбционном взаимодействии. Наиболее ярким примером служит адсорбция паров воды на активных углях [9].

Изменение химической природы поверхности активного угля при практически неизменной его пористой структуре является одним из способов изучения влияния на адсорбцию природы поверхности адсорбента. Изучение сорбции в широкой области равновесных давлений, вплоть до насыщения, в принципе дает возможность оценить относительное значение заполнения поверхности и объема пор в процессе сорбции водяных паров. Медленно происходящее изменение химической природы поверх-

ности угля в результате его окисления представляет также известный практический интерес, так как может быть связано с изменением сорбционных свойств активных углей при их хранении.

Все это вызывает необходимость проведения более систематических исследований в этой области. В настоящей работе сделана попытка более детального изучения сорбционных свойств активного угля в зависимости от степени окисления его поверхности при сохранении практически неизменной структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. В качестве объекта исследования служил гранулированный активный уголь, полученный в лабораторных условиях на основе ископаемого угля с гравиметрическим удельным весом $\Delta = 0{,}640$ г см^3 и содержанием золы в 15,98%. Уголь был раздроблен, и фракция зерен, задержанная при рассеве между ситами с круглыми отверстиями в 1,25 и 1,50 мм, применялась для получения окисленных углей (уголь А).

Основная задача исследования заключалась в изучении сорбционных свойств образцов углей как содержащих на своей поверхности в различных количествах кислые поверхностные окислы, так и свободных от этих окислов при условии практически неизменной пористой структуры. Так как окисление угля кислородом воздуха сопровождается существенным обгаром, приводящим к изменению структуры угля, то не имело смысла сравнивать свойства исходного активного угля А и продуктов его окисления. Уголь без кислых поверхностных окислов и с близкой структурой к окисленному углю может быть получен путем термической обработки последнего в вакууме при температуре $\sim$1000° [7].

Образцы окисленных углей получались как из исходного зольного угля А, так и из обеззоленного угля путем двукратной обработки соляной и фтористоводородной кислотами с последующим тщательным промыванием дестиллированной водой до отрицательной реакции на хлорион и высушиванием. Полученный уголь имел содержание золы в 0,61%. После повторения описанного цикла обработок соляной и фтористоводородной кислотами и тщательного промывания высушенный уголь характеризовался зольностью в 0,16% (уголь Б).

Окисление углей А и Б при температуре 450° производилось в описанной ранее вращающейся реторте [10] увлажненным, путем пропускания через дрексельную склянку с водой, воздухом. Навеска угля составляла 3 г, скорость подачи воздуха 6 см^3/мин из расчета на 1 г угля. Путем варьирования длительности обработки было возможно получить образцы углей с различным содержанием кислых поверхностных окислов (окислов С по Шилову).

О количестве образовавшихся кислых поверхностных окислов можно было судить по величине адсорбции едкого натра из водного раствора. Для измерения адсорбции к навеске угля в 0,4 г, помещенной в пробирку с притертой пробкой, прибавлялось 10 мл 0,023 N раствора едкого натра. После перемешивания на протяжении часа и центрифугирования титрометрически определялась равновесная концентрация раствора c при применении в качестве индикатора фенолфталеина. Величина адсорбции выражалась в относительных единицах — в процентах изменения концентрации раствора c по сравнению с начальной:

$$a = \frac{(c_0 - c)}{c_0} \cdot 100\%, \qquad (1)$$

где c_0 — начальная концентрация раствора.

Для разложения кислых поверхностных окислов навеска окисленного угля прокаливалась при 950° в запаянной с одного конца кварцевой трубке при откачке масляным насосом, дающим разрежение в несколько

микронов ртутного столба. Воздух впускался в трубку только после полного охлаждения угля. Время термической обработки угля было установлено экспериментально на основании следующих опытов. Для окисленного угля А1 адсорбция щелочи составляла 33,3%. Прокаливание угля на протяжении 1 часа снижало адсорбцию щелочи до 1,33%. После двухчасовой термической обработки угля адсорбция щелочи была менее 0,01%. На основании этих предварительных опытов все образцы окисленных углей прокаливались в течение 2 час. Полученные угли хранились в запаянных стеклянных пробирках.

В табл. 1 приведены основные данные об образцах углей, служивших для исследования.

Таблица 1

Условия получения и обозначение образцов углей

Исходный уголь	Окисление угля воздухом при 450°				Термическая обработка угля при 950°		Обозначение полученного угля
	время в час t	обгар в % ω	относит. реакцион. способн. в 1/час β	адсорбция NaOH в %	выход угля в %	адсорбция NaOH в %	
А	2,0	10,3	0,052	33,3	—	—	А1
А	3,5	18,7	0,053	45,7	—	—	А2
А1	—	—	—	—	90	0,00	А3
А2	—	—	—	—	90	0,00	А4
Б	1,5	9,3	0,062	46,8	—	—	Б1
Б	2,7	22,3	0,082	56,7	—	—	Б2
Б1	—	—	—	—	85	0,00	Б3
Б2	—	—	—	—	85	0,00	Б4

Скорость сгорания угля в процессе окисления характеризовалась относительной реакционной способностью β:

$$\beta = \frac{\omega}{t} \quad 1/\text{час}, \tag{2}$$

где ω — величина обгара угля в долях, а t — время окисления в часах.

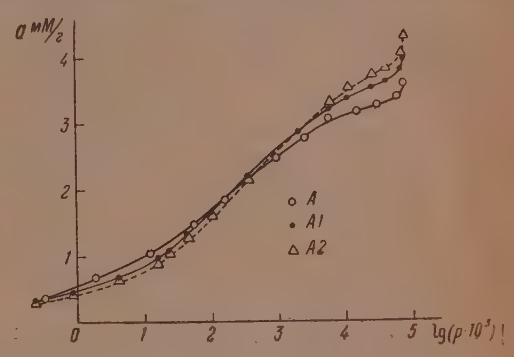
По опытным данным обеззоленный уголь Б обладает заметно повышенной реакционной способностью по отношению к кислороду при 450° по сравнению с исходным углем А. Повидимому, в данном случае удаление золы из угля приводит к некоторому развитию пористости, способствующей повышению реакционной способности; собственно зольные элементы не обладают заметным каталитическим действием в процессе окисления угля.

Окисление угля кислородом воздуха при 450°, связанное с существенным обгаром (до 20% в наших опытах), приводит к образованию кислых поверхностных окислов, дающих в результате гидратации поверхностные карбоксильные группы. Наличие этих групп на поверхности угля и обуславливает адсорбцию щелочи вследствие ионного обмена H^+ на Na^+. Адсорбционная способность окисленных углей в отношении едкого натра возрастает с увеличением обгара угля и заметно повышена для окисленных углей, полученных из обеззоленного угля.

По данным табл. 1 термическая обработка окисленных углей в вакууме при 950° с целью разрушения кислых поверхностных окислов сопровождается уменьшением веса угля от 10 до 15%, т. е. также своеобразным обгаром. Вначале такие существенные обгары кажутся чрезмерно большими; однако они находятся в соответствии с данными одной из наших более ранних работ [3].

На основании результатов элементарного анализа активный уголь из сахара, полученый при достаточно высокой температуре в 1000° путем активирования углекислым газом до обгара 48%, содержит 2,8% кислорода (образец № 23 по цитированной работе). После окисления этого угля кислородом воздуха при 500° до обгара ~15% (образец № 26) содержание кислорода повышается до 11,7%. На поверхности угля образуются кислые поверхностные окислы, являющиеся причиной значительной адсорбции едкого натра из водного раствора, равной 1,61 мМ/г при равновесной концентрации 100 мМ/л.

При термической обработке угля в вакууме при 950° большая часть химически связанного кислорода в форме поверхностных окислов удаляется в виде углекислого газа. Если предположить, что продукт термической обработки будет содржать первоначальное количество кислорода в 2,8%, то легко подсчитать алгебраически убыль веса угля в процессе термической обработки, ссоставляющую 12,7%. Эта оцененная величина находится в пределах «обгаров» изученных образцов углей.



Фиг. 1. Изотермы сорбции паров бензола при 20° в полулогарифмической шкале для углей: ○ — A; ● — A1; △ — A2

Термическая обработка окисленных углей при эвакуировании при 950° на протяжении 2 час. приводит к практически полному разрушению кислых поверхностных окислов. Адсорбция щелочи становится неизмеримо малой (<0,01%). Как показывают дальнейшие опыты, пористые структуры окисленного угля и продукта его термической обработки не отличаются сколь-либо существенно.

2. В качестве примера аполярного парообразного вещества был избран бензол. Измерялись изотермы сорбции паров бензола при 20° по вакуумному методу сорбционных весов в широком интервале равновесных давлений [11]. Предварительное обезгаживание углей производилось при 450° и откачке трехступенчатым ртутным насосом на протяжении 7 час. В конце эвакуирования ртуть «прилипала» в капилляре манометра Мак-Леода.

По общему характеру изотермы сорбции паров бензола для образцов углей серий А и Б мало отличаются от изотермы для исходного угля А, в особенности в области малых и средних равновесных давлений. Однако дополнительное активирование углей кислородом воздуха в процессе окисления сказывается в существенном увеличении сорбции при высоких равновесных давлениях.

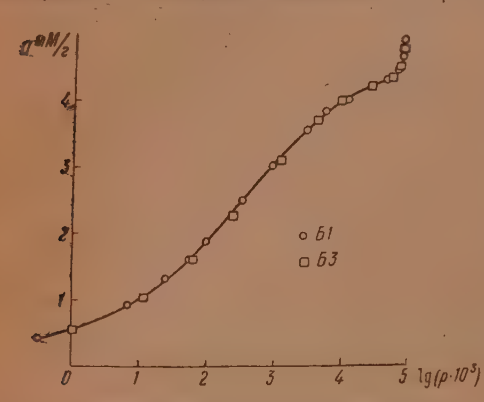
В качестве примера на фиг. 1 изображены в полулогарифмической шкале изотермы сорбции для исходного активного угля А и продуктов его активирования до различных обгаров (угли А1 и А2). Результатом окисления угля является существенное изменение сорбционных свойств угля, связанное с изменением пористой структуры исходного угля. Напротив, термическое разложение кислых поверхностных окислов при 950° позволяет из образцов окисленных углей А1, А2, Б1 и Б2 получить угли А3, А4, Б3 и Б4 с обычным состоянием поверхности, не содержащих кислых поверхностных окислов, и с практически идентичными сорбционными свойствами по парам бензола. В качестве типичного примера на фиг. 2 сравниваются изотермы сорбции для углей Б1 и Б3. Мы можем сделать вывод о полном совпадении изотерм для образцов обеззоленных углей

серии Б. В случае зольных углей серии А мы имеем не существенное, но все же измеримое различие между изотермами парных образцов с кислыми поверхностными окислами и с обычным состоянием поверхности.

Активные угли серий А и Б принадлежат к числу адсорбентов первого структурного типа, содержащих относительно мелкие микропоры с существенно повышенными величинами адсорбционных потенциалов [12]. Для таких углей применимо уравнение изотермы адсорбции:

$$a = \frac{W_0}{v} e^{-B \frac{T^2}{\beta^2} (\lg p_s/p)^2}, \tag{3}$$

где W_0 и B — константы уравнения; v — объем миллимоля адсорбируемого вещества в жидком состоянии и β — коэффициент аффинности. Для бензола, принятого в качестве стандартного пара, $\beta = 1$. В табл. 2 приведены константы уравнения (3) для исходного угля А и образцов активных углей серии Б.



Фиг. 2. Изотермы сорбции паров бензола при 20° в полулогарифмической шкале для углей: ○ — Б1; □ — Б3

По сравнению с исходным углем А все обеззоленные угли серии Б имеют существенно повышенный предельный объем адсорбционного пространства W_0, что в основном обязано удалению золы из угля и дополнительно эффекту активирования. Для парных образцов углей Б1 и Б3, Б2 и Б4, различающихся по химической природе поверхности, константы уравнения W_0 и B весьма близки. Это дополнительно указывает на то, что адсорбционная способность угля по парам аполярного вещества практически не зависит от степени окисления его поверхности.

Практическое совпадение изотерм сорбции паров бензола для парных образцов углей, служащих для сравнения, т. е. углей А1 и А3, А2 и А4,

Таблица 2

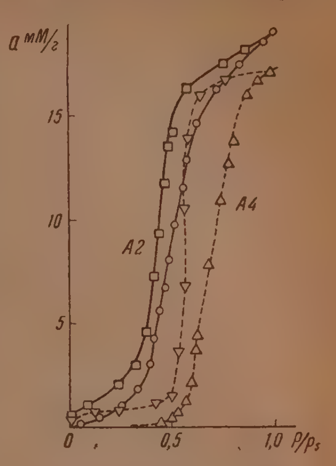
Константы уравнения изотермы адсорбции

Уголь	W_0 в см³/г	$B \cdot 10^6$	Интервал применимости p/p_s
А	0,281	0,961	$5 \cdot 10^{-5}$ — 0,2
Б1	0,370	1,10	$3 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-2}$
Б3	0,350	1,09	$3 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-2}$
Б2	0,345	1,10	$3 \cdot 10^{-5}$ — $6 \cdot 10^{-3}$
Б4	0,350	1,09	$3 \cdot 15^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-2}$

Б1 и Б3, Б2 и Б4 свидетельствует об идентичности их пористой структуры в достаточно хорошем приближении. Следствием является равенство в том же приближении объемов микро- и переходных пор для перечисленных парных образцов углей.

3. В качестве примера полярного парообразного вещества была избрана вода. В газообразном состоянии молекулы воды не ассоциированы; ассоциация в жидкой фазе происходит в основном в результате образования водородных связей между молекулами.

Измерялись изотермы сорбции и десорбции паров воды при 20° по вакуумному методу сорбционных весов. Условия предварительного обезгаживания активных углей не отличались от принятых в опытах с парами бензола. На фиг. 3 и 4 в качестве примеров приведены изотермы сорбции и десорбции водяных паров для окисленных углей А2 и Б2 и соответствующих им парных образцов А4 и Б4 с разрушенными путем термической обработки кислыми поверхностными окислами. Изотермы для углей А1, А3 и Б1, Б3 имеют аналогичный характер.



Фиг. 3. Изотермы сорбции и десорбции паров воды при 20° для углей А2 и А4

Изотермы сорбции и десорбции для всех изученных углей имеют S-образный характер. Для окисленных углей А2 и Б2 вогнутые в начальной области давлений до $p/p_s = 0{,}4$ сорбционные ветви изотерм показывают существенный подъем, свидетельствующий об относительно значительных величинах адсорбции даже в интервале небольших равновесных давлений. В средней области относительных давлений 0,4—0,6 наблюдается наиболее резкое, почти линейное возрастание адсорбции с давлением. В интервале более высоких относительных давлений 0,6—1,0 ветви изотермы приобретают несколько более пологий характер, хотя величины адсорбции значительно увеличиваются с ростом давления.

Для аналогичных по пористой структуре образцов углей А4 и Б4, не содержащих кислых поверхностных окислов, величины адсорбции в начальной области относительных давлений до 0,4 весьма малы и стоят на пределе возможности измерения. С ростом давления, начиная с $p/p_s = 0{,}45$, наблюдается резкий подъем сорбционных ветвей с почти прямолинейными частями в основной области подъема. При приближении к состоянию насыщения угля наклон кривых несколько уменьшается. Предельные величины сорбции при относительном давлении, равном единице, существенно ниже для образцов углей, не содержащих кислых поверхностных окислов.

Фиг. 4. Изотермы сорбции и десорбции паров воды при 20° для углей Б2 и Б4

Десорбционные ветви изотерм для всех изученных углей в общем аналогичны по своей форме сорбционным ветвям в областях средних и высоких относительных давлений. Однако практически линейные участки десорбционных ветвей поднимаются более круто, а в интервале относительных давлений 0,7—1,0 кривые имеют меньший наклон, в особенности для угля А4.

Для зольных углей А1 и А3, А2 и А4 резко выражена необратимость сорбции в начальной области изотермы. Образцы углей при эвакуировании при 20° удерживают заметное количество более прочно связанной воды. Обеззоливание углей только несколько уменьшает степень необратимости сорбции, в особенности для образцов Б3 и Б4. В отличие от активных углей из сахара для углей серий А и Б отсутствует начальный обратимый участок изотермы адсорб-

ции. Повидимому, остаточное содержание золы ~0,2% обуславливает эффект необратимости изотерм в начальной области давлений для углей серии Б.

Изотермы, изображенные на фиг. 3 и 4, позволяют сделать вывод о том, что в результате окисления поверхности угля с образованием кислых поверхностных окислов происходит смещение почти прямолинейных участков основного подъема сорбционных и десорбционных ветвей изотерм в область меньших относительных давлений. Разрушение кислых поверхностных окислов при практически неизменной пористой структуре угля приводит к существенному снижению предельных величин сорбции.

В заключение целесообразно сопоставить предельные сорбционные объемы для водяных паров $V_s^{H_2O}$ с объемами микропор углей и суммами объемов микро- и переходных пор, которые по определению равны предельному сорбционному объему для паров бензола $V_s^{C_6H_6}$ [13]. Предельные сорбционные объемы вычислены по формуле:

$$V_s = a_s \cdot V, \tag{4}$$

где a_s мМ/г — предельная величина сорбции при $p/p_s = 1$ и V — объем 1 мМ адсорбируемых веществ в виде жидкости. Сопоставление этих величин дается в табл. 3.

Таблица 3

Сравнение предельных сорбционных объемов паров воды с объемами пор активных углей

Уголь	$a_s^{H_2O}$ мМ/г	$V_s^{H_2O}$ см³/г	$V_{ми}$ см³/г	$V_s^{C_6H_6} = V_{ми} + V_п$ см³/г	$V_s^{H_2O}/V_s^{C_6H_6}$
А1	17,59	0,318	0,305	0,356	0,895
А3	17,05	0,308	0,304	0,351	0,878
А2	18,90	0,342	0,317	0,382	0,896
А4	17,15	0,310	0,314	0,368	0,843
Б1	22,31	0,403	0,361	0,446	0,903
Б3	19,78	0,357	0,368	0,438	0,817
Б2	26,38	0,476	0,415	0,526	0,897
Б4	21,90	0,396	0,396	0,503	0,788

По данным табл. 3 для образцов углей А3, А4, Б3 и Б4, не содержащих кислых поверхностных окислов, предельные сорбционные объемы для паров воды в пределах ошибок опыта совпадают с объемами микропор активных углей. Этот вывод мы неоднократно подчеркивали в наших исследованиях [8]. Для образцов окисленных углей А1, А2, Б1 и Б2 предельные сорбционные объемы для водяных паров превышают объемы микропор активных углей, но остаются существенно меньшими предельных сорбционных объемов для паров бензола. Эти результаты имеют значение для обсуждения особенностей сорбции водяных паров на активных углях с различной природой поверхности.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Основная цель настоящего исследования заключалась в изучении влияния химической природы поверхности активных углей на их сорбционные свойства для примеров аполярного парообразного вещества — бензола и пара полярного вещества — воды, для которого характерно проявление водородных связей между молекулами. Так как процессы адсорбции и капиллярной конденсации весьма существенно зависят от пористой структуры активных углей [8, 14], то принципиально важным являлось сопоставление сорбционных свойств образцов углей с различающейся

природой поверхности, но с идентичной пористой структурой. Естественно, что эта чрезвычайно сложная экспериментальная задача могла быть решена только в известном приближении.

Поверхность активного угля, полученного при высокой температуре в отсутствие окислительной атмосферы и приведенного по охлаждении в соприкосновение с кислородом воздуха, содержит активированно адсорбированные атомы кислорода, образующие, по Шилову, поверхностные окислы основного характера [1]. Для нас детали строения этих окислов не имеют существенного значения и важен только факт наличия химически связанных атомов кислорода на поверхности угля, которые можно рассматривать в качестве поверхностных окислов, не придающих углю способности адсорбировать неорганические основания (NaOH) из водного раствора.

Окисление угля кислородом воздуха при 450° приводит к образованию кислых поверхностных окислов, которые в гидратированной форме можно рассматривать в качестве поверхностных карбоксильных групп. Одновременно происходит заметное окисление угля до углекислого газа, мерой которого является обгар угля. Этот процесс является формой активирования угля при сравнительно низкой температуре, в результате которого изменяется пористая структура угля, как и при обычном высокотемпературном активировании газами-окислителями (CO_2, H_2O). Полученный окисленный уголь обладает свойствами ионообменника и обладает способностью адсорбировать щелочь из водного раствора по схеме обмена H^+ карбокислов на катионы, например Na^+.

Окисленный уголь содержит обе формы поверхностных окислов, т. е. типа основных, по Шилову, и кислых. Они имеют характер мономолекулярных покрытий при неполном заполнении поверхности. Такой вывод естественно вытекает из анализа сравнительно небольших предельных величин адсорбции неорганических оснований и кислот (до 1,5 мМ г), если адсорбцию последних объяснить схемой ионного обмена.

Если поверхностные окислы рассматривать в качестве особых мест поверхности угля, то при адсорбции паров аполярных веществ, например бензола, они не могут иметь сколько-либо существенного значения и не играют роли активных участков поверхности. Это следствие вытекает из самой природы дисперсионного взаимодействия молекул аполярных веществ и поверхности угля. Отдельные атомы посторонних веществ, например кислорода, связанные химическими силами, не могут сколь-либо заметно повлиять на величину адсорбционного потенциала. Отсюда вытекает основной вывод о том, что поверхностные окислы угля практически не оказывают влияния на адсорбционные свойства угля в отношении паров бензола.

Идентичность структуры двух образцов адсорбентов выражается одинаковой величиной удельной поверхности и одинаковой функцией распределения объема пор по размерам. Естественно, что при этом условии должны быть равны объмы различных разновидностей пор. Оба отмеченные фактора имеют определяющее значение для адсорбции паров бензола — примера аполярного вещества в нашем исследовании. Следовательно, идентичность сорбционных свойств сравниваемых образцов углей по парам бензола (совпадение изотерм сорбции) и равенство объемов микро- и переходных пор, имеющих значение для равновесной сорбции, являются критериями тождественности пористой структуры углей даже при наличии различий в природе поверхности за счет поверхностных окислов угля.

При принятом методе получения сравниваемых образцов углей мы имели в достаточно удовлетворительном приближении совпадение изотерм сорбции паров бензола и практическое равенство объемов микро- и переходных пор для парных образцов адсорбентов. Поэтому поставленную задачу в общем можно считать решенной в приемлемом приближении.

Таким образом, отмеченное характерное различие изотерм сорбции

и десорбции водяных паров для сравниваемых парных образцов активных углей А1 и А3, А2 и А4, Б1 и Б3, Б2 и Б4 следует отнести именно за счет различия в химической природе поверхности углей, а не их пористой структуры.

В развиваемых нами представлениях о природе сорбции водяных паров поверхностные окислы угля играют роль первичных адсорбционных центров, определяющих в основном течение процессов адсорбции и десорбции паров воды [9]. С этой точки зрения все характерное различие в форме изотерм адсорбции для водяных паров имеет первичную причину в числе первоначально активированно адсорбированных или хемосорбированных атомов кислорода на единице поверхности угля. Более детально вопрос о природе сорбции паров воды активными углями будет рассмотрен в следующих сообщениях.

ВЫВОДЫ

1. Получены парные образцы активных углей с весьма близкой пористой структурой, содержащие кислые поверхностные окислы и лишенные их в результате термической обработки в вакууме при температуре $\sim 1000^\circ$. Обоснована практическая идентичность пористой структуры образцов углей с различной природой поверхности, избранных для сравнения.

2. Изучены сорбционные свойства углей в отношении паров аполярных веществ на примере бензола. Экспериментально показано, что кислые поверхностные окислы не оказывают заметного влияния на сорбционную способность угля по парам бензола в широкой области равновесных давлений.

3. Исследованы изотермы сорбции и десорбции водяных паров на образцах углей, содержащих кислые поверхностные окислы и лишенных их. Отмечено весьма существенное влияние поверхностных окислов на адсорбционную способность углей по водяным парам, проявляющееся для окисленных углей в форме смещения сорбционных и десорбционных ветвей изотерм в область меньших относительных давлений.

4. Рассмотрены основные причины различия в адсорбционных свойствах активных углей, отличающихся по химической природе поверхности.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
26.X.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Шилов, Е. Г. Шатуновская и К. В. Чмутов, Z. phys. Chem. 149, 211 (1930).
2. Н. А. Шилов, Е. Г. Шатуновская и К. В. Чмутов, Z. phys. Chem. 150, 31 (1930).
3. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ 12, 380 (1938).
4. Е. Д. Заверина и М. М. Дубинин, ЖФХ, 12, 397 (1938).
5. C. Pierce, R. N. Smith, J. W. Wiley a. H. Cordes, J. Am. Chem. Soc. 73, 4551 (1951).
6. Б. Брунс и М. Максимова, ЖФХ 4, 554 (1933).
7. Е. Д. Заверина и М. М. Дубинин, ЖФХ 13, 151 (1939).
8. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Изв. АН СССР, ОХН, 1954; № 2, 217; ДАН 92, 111 (1953).
9. М. М. Дубинин, ЖРХО 62, 1829 (1930).
10. M. Dubinin und E. Sawerina, Acta Physicochimica URSS 4, 647 (1936).
11. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ 23, 1129 (1949).
12. М. М. Дубинин, Юбилейный сборник АН СССР, ч. 1, 562, 1947.
13. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, ЖФХ 21, 1373 (1947).
14. М. М. Дубинин, Е. Д. Заверина и Л. В. Радушкевич, ЖФХ 21, 1351 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

С. К. ДУБРОВО и Ю. А. ШМИДТ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ НАТРИЯ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

СООБЩЕНИЕ 7. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТЕКЛООБРАЗНЫХ СИЛИКАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ НАТРИЯ С РАСТВОРАМИ СОЛЕЙ

В предыдущих сообщениях нами было описано взаимодействие стекло-разных силикатов и алюмосиликатов натрия с водой и растворами ки-от и щелочей [1—4]. Целью настоящей работы было изучение воздей-ия на указанные стекла растворов некоторых солей. Исследование добного рода представляется интересным ввиду того, что в реальных ловиях водные растворы, воздействующие на стекла или природные нералы, как правило, содержат те или иные соли.

Взаимодействие стекол с растворами солей изучалось сравнительно ло. В связи с исследованием процесса полировки этим вопросом зани-лся Гребенщиков [5], который отмечал, что присутствие в воде ионов личных металлов влияет на скорость роста и физико-химические свой-а кремнеземистой пленки на поверхности стекла. Шредер [6] изучал рушение стекла типа оконного растворами хлористого натрия, мышья-ыми и некоторыми другими солями; он отмечает, что разрушающее дей-ие растворов едкого натра на стекло усиливается при добавлении него хлористого натрия.

Одной из немногих работ, посвященных изучению взаимодействия кол с растворами щелочно-земельных хлоридов, является работа тева [7]. Автор пытался установить причину повышения химической ойчивости щелочесиликатных стекол при добавлении в их состав ще-но-земельных окислов. С этой целью он обрабатывал порошки стекол, ержавших 80 вес. % SiO_2 и 20% Na_2O или K_2O, растворами хлоридов ьция, магния и бария. Гастев обнаружил, что устойчивость натрие-иликатного стекла при обработке его раствором хлористого кальция зывается выше, чем устойчивость того же стекла по отношению к воде. творы хлористого магния или хлористого бария такого влияния не зывают. Автор объясняет это тем, что образовавшаяся на поверхности мнеземистая пленка адсорбирует из раствора лишь те двухвалентные ы, радиус которых близок к ионному радиусу щелочного иона, содер-щегося в стекле. В результате подобной адсорбции защитные свойства нки увеличиваются.

Работа Гастева содержит ряд принципиальных и методических оши-. Автор молчаливо допускает, что состояние поглощенных пленкой раствора щелочно-земельных ионов является совершенно таким же, как и бы эти ионы были с самого начала введены в стекло в процессе его мирования. Это предположение является, однако, неверным, что дно хотя бы из следующего. Как известно, уже небольшие добавки к ще-есиликатным стеклам любых щелочно-земельных окислов резко уве-ивают их химическую устойчивость [8, 9]. Из данных же Гастева сле-ет, что поглощение ионов бария и магния вовсе не меняет химической тойчивости натриевосиликатных стекол, а эффект действия ионов каль-я сравнительно невелик. Применяя титрование для определения ко-

личества перешедших из стекла в раствор щелочных окислов, автор не мог учесть той части ионов щелочного металла (например натрия), которая вытесняется в раствор ионами кальция по реакции обмена ионов

$$2Na^{+}_{стекло} + Ca^{++}_{раствор} = Ca^{++}_{стекло} + 2Na^{+}_{раствор} \qquad (1)$$

и не вызывает поэтому увеличения содержания щелочи в растворе. Кроме того, опыты производились в услови. х доступа углекислоты воздуха. Все это вместе взятое могло серьезно исказить полученные результаты.

Нами было исследовано взаимодействие стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия с растворами хлористого натрия, кальция и алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия с растворами хлористого натрия. Было изучено взаимодействие с 1 *N* раствором хлористого натрия при температуре 40° трех силикатов и трех алюмосиликатов натрия. Методика проведения опытов описана нами ранее [1,3]. Результаты опытов приведены в табл. 1 и 2. Как и ранее, значения n_{Na_2O}, $n_{Al_2O_3}$ и n_{SiO_2} представляют собой количества соответствующих компонентов, перешедшие в раствор с 1 см² поверхности стекла. Величины α и β выражают доли SiO_2 и соответственно Al_2O_3, перешедшие в растгор из вступившего во взаимодействие слоя стекла.

В опытах с силикатом $Na_2O \cdot 1{,}7\ SiO_2$ наличие в растворе хлористого натрия приводит к уменьшению значений n_{Na_2O} и увеличению скорости растворения кремнеземистой пленки. В дальнейшем, однако, когда пленка полностью растворяется, значения n_{SiO_2} оказываются меньше, чем в опытах с водой. Повидимому, в этом случае, так же как и при описанном нами ранее взаимодействии силикатов с растворами щелочей [4], скорость растворения кремнезема стекла зависит уже от первичного процесса перехода в раствор ионов натрия, вследствие чего с увеличением концентрации хлористого натрия она уменьшается.

Опыты по взаимодействию остальных силикатов натрия с раствором хлористого натрия подтвердили сделанный нами ранее вывод [10] о том, что увеличение концентрации хлористого натрия в растворе замедляет переход в него Na_2O и ускоряет растворение кремнеземистой пленки. К такому же выводу приводит и сопоставление результатов, полученных нами в случае стеклообразных алюмосиликатов натрия. Переходящие в раствор количества окиси алюминия во всех случаях очень малы.

Таблица 1

Взаимодействие с 1 *N* раствором хлористого натрия стеклообразного силиката натрия состава $Na_2O \cdot 1{,}7\ SiO_2$

Раствор	Показатели	Время в часах					
		1/4	1/2	1	2	4	6
Вода	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	14	28	51	104	220	352
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	7,2	15	33	140	350	566
	α	0,30	0,31	0,38	0,79	0,94	0,97
1 *N* NaCl	$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	11	22	45	91	187	269
	$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	15	36	78	157	319	455
	α	0,80	0,96	1,0	1,0	1,0	1,0

Таблица 2

Взаимодействие с 1 N раствором хлористого натрия стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия

Состав	$Na_2O \cdot 2SiO_2$				$Na_2O \cdot 2,3SiO_2$				$Na_2O \cdot 3SiO_2$			
Раствор	Вода		1N NaCl		Вода		1N NaCl		Вода		1N NaCl	
Показатели	Время в часах											
	1	6	1	6	1	6	1	6	1	6	1	6
$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	19	63	8,2	48	9,1	32	2,9	13	1,6	4,7	0,94	2,5
$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	3,1	9,3	5,6	77	0,24	1,0	1,0	5,0	0,04	0,08	0,05	0,13
χ	0,08	0,08	0,37	0,80	0,011	0,014	0,16	0,17	0,008	0,006	0,019	0,017

Состав	$Na_2O \cdot 0,05Al_2O_3 \cdot 1,7SiO_2$				$Na_2O \cdot 0,05Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$				$Na_2O \cdot 0,15Al_2O_3 \cdot 1,7SiO_2$			
Раствор	Вода		1N NaCl		Вода		1N NaCl		Вода		1N NaCl	
Показатели	Время в часах											
	1	6	1	6	1	6	1	6	1	6	1	6
$n_{Na_2O} \cdot 10^{-6}$	17	50	6,0	28	8,0	22	3,1	10	2,7	6,3	1,5	4,2
$n_{Al_2O_3} \cdot 10^{-6}$	0,010	0,13	0,017	0,043	0,003	0,002	0,005	0,011	—	—	—	—
$n_{SiO_2} \cdot 10^{-6}$	2,2	6,6	2,8	21	0,22	1,2	0,44	1,6	—	—	—	—
χ	0,076	0,078	0,27	0,44	0,014	0,027	0,071	0,080	—	—	—	—
β	0,012	0,052	0,057	0,031	0,008	0,018	0,032	0,022	—	—	—	—

Наличие в растворе хлористого натрия в начале опытов приводит, повидимому, к небольшому увеличению переходящих в раствор количеств окиси алюминия, в дальнейшем, однако, эти количества оказываются меньшими, чем в опытах с водой. Как было отмечено нами ранее [3], при взаимодействии алюмосиликатов натрия с водой имеет место адсорбция остаточной пленкой части ионов алюминия из раствора. Аналогичное явление наблюдается и в опытах с раствором хлористого натрия. В опытах с водой количество адсорбированных ионов алюминия было тем больше, чем менее устойчивым было исходное стекло, т. е. чем рыхлее была структура остаточной пленки на его поверхности. По аналогии с этим усиление разрушения остаточной пленки в результате воздействия раствора хлористого натрия, приводя, вероятно, к некоторому разрыхлению остаточной пленки, способствует адсорбции на ее поверхности ионов алюминия. Этим, видимо, и объясняется то обстоятельство, что значения величины β в опытах с раствором хлористого натрия со временем не растут, а уменьшаются.

Наличие в растворе хлористого натрия увеличивает также скорость растворения в щелочах кварцевого стекла. Так, если при взаимодействии с чистым раствором едкого натра значения n_{SiO_2} за 1 час составляют для 0,01 N раствора — $0{,}9 \cdot 10^{-8}$ г-мол./см², а для 0,1 N раствора $2{,}4 \times \times 10^{-8}$ г-мол./см², то в присутствии 1 N концентрации хлористого натрия соответствующие значения n_{SiO_2} составляют соответственно $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ и $2{,}9 \cdot 10^{-8}$ г-мол./см². Таким образом, увеличение концентрации щелочи и хлористого натрия оказывает на скорость растворения кварцевого стекла такое же влияние, как и на скорость растворения кремнеземистых пленок на поверхности стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия. Как уже указывалось нами [4], на поверхности кварцевого стекла могут иметься группы Si — OH, способные к обмену ионов. Возможно, что подобного рода обменная адсорбция ионов натрия на поверхности может играть для кварцевого стекла ту же роль, какую играет увеличение концентрации ионов натрия в слое кремнеземистой пленки на границе с раствором в случае других стекол.

Взаимодействие стеклообразных силикатов натрия с растворами хлористого кальция. Было изучено взаимодействие с растворами хлористого кальция четырех силикатов натрия. Опыты производились при температуре 40°, концентрация хлористого кальция в большинстве случаев была 0,1·N, а для бисиликата натрия были проделаны также опыты с 0,01 и 0,2 N растворами. Растворы хлористого кальция готовились путем разбавления запасного $5N$ раствора $CaCl_2$ до заданной концентрации дестиллированной водой, предварительно прокипяченной для удаления CO_2 в серебряном стакане и быстро охлажденной. В качестве основного метода определения Na_2O в растворе в этом случае нами был выбран колориметрический метод, дающий полное количество имеющегося в растворе натрия. Наряду с этим производилось также и титрование раствора. Результаты проделанных опытов приведены в табл. 3. В опы-

Таблица 3

Взаимодействие стеклообразных силикатов натрия с растворами хлористого кальция

Состав	Раствор	Показатели	Время в часах				
			1/2	1	2	4	6
$Na_2O\cdot 2SiO_2$	Вода	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$	11	18	30	47	62
		$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	2,3	3,2	4,2	5,8	9,3
	0,01 N $CaCl_2$	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$ к	9,2	14	24	41	52
		$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$ т	9,4	14	26	29	34
		$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	0,15	0,22	0,46	0,59	0,74
	0,1 N $CaCl_2$	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$ к	8,1	14	22	36	46
		$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$ т	8,4	14	20	26	30
		$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	0,07	0,13	0,19	0,24	0,32
	0,2 N $CaCl_2$	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$ к	8,5	14	26	39	47
		$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$ т. без CO_2	8,1	14	25	37	41
		$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$ т.	7,9	13	22	28	—
		$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	0,07	0,21	—	0,22	0,30
$Na_2O\cdot 2,3SiO_2$	Вода	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$	5,1	9,1	15	25	32
		$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	0,12	0,24	0,54	0,83	1,0
	0,1 N $CaCl_2$	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$ к	4,4	7,4	11	18	24
		$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$ т.	4,5	7,2	11	11	9
		$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	0,08	0,10	0,16	0,16	0,12
$Na_2O\cdot 3SiO_2$	Вода	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$	—	1,6	2,5	3,6	4,7
		$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	—	0,040	0,046	0,065	0,078
	0,1 N $CaCl_2$	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$ к.	—	1,3	2,0	3,1	3,9
		$n_{Na_2O}\cdot 10^{-8}$ т.	—	1,1	0,6	0,4	—
		$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	—	0,033	0,025	0,024	0,024

Примечание. Значком к отмечены значения n_{Na_2O}, полученные колориметрическим методом; значком т — титрованием в присутствии CO_2 воздуха, значком т. без CO_2 — титрованием в отсутствие CO_2.

ах с силикатом $Na_2O \cdot 1,7SiO_2$ на поверхности образца образовывались ыхлые наросты — снаружи белые хлопья (повидимому, $CaCO_3$), под ними — полупрозрачные образования, содержавшие кремнезем. Полученные езультаты не сравнимы поэтому с данными других опытов.

В опытах со стеклообразным бисиликатом натрия присутствие в растворе хлористого кальция уменьшало значения n_{Na_2O} примерно в такой же степени, как и соответствующие (0,01 и 0,1 N) концентрации хлористого натрия [10]. В начале опыта (до 1—2 час.) количества Na_2O, найденные в растворе обоими методами, в пределах ошибок опытов совпадали. После 2 час. количества Na_2O, определенные колориметрическим методом, оказались значительно выше, чем найденные титрованием. Примерно с этого же времени было отмечено появление на поверхности раствора белого осадка, оказавшегося углекислым кальцем. Образование этого соединения по реакции

$$CaCl_2 + 2NaOH + CO_2 = CaCO_3 + 2NaCl + H_2O \qquad (2)$$

приводило к удалению из раствора части перешедшей в него щелочи, что и вызывало отставание значений n_{Na_2O}, полученных путем титрования, от результатов колориметрического определения.

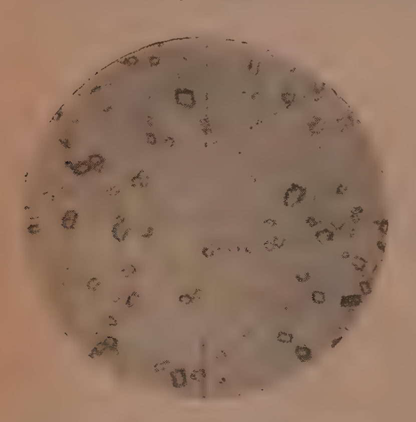
С целью избежать поглощения CO_2 из воздуха в опытах с 0,2 N $CaCl_2$ стакан с раствором был накрыт серебряной крышкой с гидравлическим затвором для мешалки и двумя трубками. Через одну из трубок производился отбор проб, через другую над поверхностью раствора пропускался воздух, очищенный от CO_2. Приготовленный заранее раствор кипятился в серебряном стакане для удаления CO_2, доводился по весу до исходного объема и охлаждался под крышкой без доступа CO_2. При такой постановке опытов расхождения между значениями n_{Na_2O}, полученными колориметрическим методом и путем титрования, находились в пределах возможных ошибок опытов. Небольшое отставание значений n_{Na_2O}, полученных титрованием, в конце опыта может указывать на наличие в этом случае небольшого поглощения ионов кальция кремнеземистой пленкой по реакции (1). Это поглощение, однако, по порядку величины во всяком случае не превышает $3 \cdot 10^{-6}$ г-мол/см². Количество найденной в растворе кремневой кислоты было в опытах с растворами хлористого кальция значительно меньше, чем в опытах с водой. Как и в предыдущей работе, были проведены контрольные определения кремневой кислоты в растворе с переведением ее в молекулярно-дисперсное состояние. Результаты этих определений позволяют считать, что, если не вся, то во всяком случае большая часть кремневой кислоты присутствует в растворе в молекулярной степени дисперсности.

При взаимодействии с растворами хлористого кальция силикатов $Na_2O \cdot 2,3\,SiO_2$ и $Na_2O \cdot 3\,SiO_2$ значения n_{Na_2O} также оказались меньше, чем в опытах с водой. Количество Na_2O, найденное титрованием в растворе в случае силиката $Na_2O \cdot 2,3\ SiO_2$ до 2 час. практически совпадает с найденным колориметрически, указывая на то, что в данном случае поглощенное количество CaO не превышает $2 \cdot 10^{-7}$ г-мол/см². В дальнейшем же значения n_{Na_2O}, найденные титрованием, не только не возрастают, но, напротив, начинают уменьшаться. Для обоих силикатов количества кремневой кислоты, найденные в растворе в параллельных опытах, сильно колебались (до ± 30% от среднего значения). При этом к концу опыта значения n_{SiO_2} начинали даже уменьшаться.

Исследование осадков, образовавшихся на поверхности раствора в ходе опытов, под микроскопом показало, что они представляют собой кристаллы двух модификаций углекислого кальция — кальцита (крупные ромбические кристаллы с показателем преломления 1,658) и арагонита. Такие же точно кристаллы образовались на поверхности раствора $CaCl_2$ с добавкой щелочи при выдержке его в условиях, аналогичных условиям опытов. Спектральный анализ осадков показал, что они содержат лишь

следы кремневой кислоты. Кристаллы кальцита были обнаружены также на поверхности образцов исследованных силикатов после опытов, проведенных в присутствии CO_2 воздуха. После взаимодействия силиката состава $Na_2O \cdot 4SiO_2$, который исследовался также и Гастевым [7], в течение часа 0,01 N раствором $CaCl_2$ при 60° (условия одного из его опытов) на поверхности образца было обнаружено большое число мелких кристаллов. Увеличив длительность опыта до 6 час., мы и в этом случае получили на поверхности образца достаточно крупные кристаллы кальцита (см. фигуру).

В опытах с бисиликатом натрия, проведенных в отсутствие CO_2, образования углекислого кальция обнаружено не было. Однако на поверхности вынутого из раствора и помещенного под микроскоп образца уже через 5—10 м мин. можно было наблюдать образование мельчайших кристалликов кальцита. За это же время и на поверхности раствора также появлялась заметная пленка осадка.



Кристаллы кальцита на поверхности стеклообразного силиката состава $Na_2O \cdot 4SiO_2$ после взаимодействия его с раствором хлористого кальция

Из приведенных данных видно, что взаимодействие стеклообразных силикатов натрия с раствором хлористого кальция является значительно более сложным процессом, чем процессы, происходящие в тех случаях, когда в растворе присутствуют только одновалентные ионы натрия и водорода. Исходя из большей по сравнению с ионами натрия валентности ионов кальция, можно было бы ожидать энергичного поглощения его остаточной пленкой, а отсюда и значительно большего замедляющего действия на скорость перехода в раствор Na_2O. В действительности, однако, замедляющее действие растворов хлористого кальция оказывается приблизительно таким же, что и растворов хлористого натрия соответствующих концентраций. При этом с увеличением концентрации ионов кальция от 0,01 до 0,2 N их замедляющее действие практически не изменяется. Можно предполагать поэтому, что ионы кальция не проникают глубоко в кремнеземистую пленку, а лишь адсорбируются на ее поверхности. Подтверждением этой точки зрения служат имеющиеся в литературе указания о том, что ионы кальция лишь с трудом входят в поверхность стекла при электролизе [11] и практически не влияют на потенциал стеклянного электрода [12]. В то же время существенное уменьшение значений n_{SiO_2} по сравнению с опытами с водой позволяет думать, что небольшие количества ионов кальция все же адсорбируются на поверхности пленки, замедляя этим ее растворение.

При взаимодействии стеклообразных силикатов натрия с растворами хлористого кальция могут иметь место некоторые побочные процессы, осложняющие наблюдаемую картину явлений, например выпадение осадка углекислого кальция. Кроме того, в некоторых опытах нами наблюдалось уменьшение со временем концентрации SiO_2, выяснить причину которого нам, однако, не удалось, так как концентрации растворов были очень малы. Полученные данные показывают, что в работе Гастева [7] также могло иметь место выпадение из раствора осадка углекислого кальция, образование которого при работе с порошками легко могло остаться (и, повидимому, осталось) незамеченным, в силу чего найденный им эффект увеличения устойчивости является, повидимому, преувеличенным.

Взаимодействие стеклообразного бисиликата натрия с раствором хлористого алюминия. Были проведены опыты по взаимодействию стеклообразного бисиликата натрия с водой, 0,01 *N* HCl и 0,01N KOH в присутствии хлористого алюминия при температуре 40°. Полученные результаты приведены в табл. 4. В кислой среде и в воде присутствие в растворе хлористого алюминия мало влияет на скорость перехода в раствор Na_2O. В щелочной среде скорость перехода ионов натрия из стекла в раствор при наличии хлористого алюминия вначале увеличивается, а затем уменьшается. Интересно отметить, что добавление в состав стеклообразных силикатов натрия окиси алюминия, как это было установлено предыдущими исследованиями, снижает скорость перехода ионов натрия из стекла в раствор. В этом отношении механизм действия ионов алюминия, находящихся в растворе, совсем иной. Это лишний раз подтверждает сделанный нами выше вывод о том, что неправильно делать заключение о роли ионов в стекле, изучая воздействие на стекло водных растворов, содержащих эти ионы.

Как видно из табл. 4, добавление к воде и 0,01 *N* растворам кислоты и щелочи хлористого алюминия резко снижает скорость перехода SiO_2 из стекла в раствор. В этом отношении действие хлористого алюминия аналогично действию хлористого кальция. Процесс разрушения стекло-

Таблица 4

Взаимодействие стеклообразного бисиликата натрия с водными ристворами, содержащими соли алюминия

Раствор	Показатели	Время в часах				
		1	2	4	6	8
Вода	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$	18	30	47	62	76
	$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	3,2	4,2	5,8	9,3	13
	α	0,09	0,07	0,06	0,08	0,09
0,003 *N* $AlCl_3$	$n_{Na_2O_3}\cdot 10^{-6}$	22	32	49	65	83
	$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	0,71	0,98	1,4	3,4	5,1
	α	0,016	0,015	0,015	0,026	0,030
0,01 *N* HCl	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$	23	40	76	87	102
	$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	0,08	0,20	0,66	2,1	4,6
	α	0,002	0,003	0,004	0,012	0,022
0,01 *N* HCl+0,003 *N* $AlCl_3$	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$	24	5	75	93	115
	$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	0,10	0,11	0,26	0,55	0,72
	α	0,002	0,001	0,002	0,003	0,003
0,01 *N* KOH	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$	4,9	12	28	50	64
	$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	2,7	7,9	40	72	109
	α	0,24	0,32	0,70	0,72	0,84
0,01 *N* KOH+0,003 *N* $AlCl_3$	$n_{Na_2O}\cdot 10^{-6}$	11	21	32	38	48
	$n_{SiO_2}\cdot 10^{-6}$	0,74	2,0	3,7	6,2	9,4
	α	0,034	0,048	0,057	0,081	0,10

образного бисиликата натрия растворами солей алюминия можно представить себе протекающим в две стадии. Первая стадия — обмен ионов натрия стекла на ионы водорода из раствора, в результате чего на поверхности образуется кремнеземистая пленка. В дальнейшем происходит взаимодействие этой пленки, а возможно также и растворившегося частично SiO_2 с солями алюминия или в случае щелочной среды с алюминатами, приводящее к образованию на поверхности трудно растворимых коллоидных гидратированных алюмосиликатов. Как известно, реакции между кремневой кислотой и растворами алюминатов легко протекают с образованием пермутитов [13]. При взаимодействии водных растворов, содержащих ионы алюминия, со стеклообразными силикатами можно ожидать образования на поверхности стекла аналогичных алюмосиликатов. В результате изложенного мы и наблюдаем замедление разрушения бисиликата натрия при введении в воздействующие растворы солей алюминия.

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие стеклообразных силикатов и алюмосиликатов натрия с растворами хлоридов натрия, кальция и алюминия.

2. Установлено, что с увеличением концентрации хлористого натрия в растворе переход в него Na_2O из стекла замедляется, а кремневой кислоты ускоряется.

3. Показано, что при взаимодействии стеклообразных силикатов натрия с растворами хлористого кальция в присутствии углекислого газа воздуха возникают побочные процессы, сопроводающиеся выпадением осадков углекислого кальция.

4. Установлено, что при воздействии растворов хлористого кальция и хлористого алюминия резко замедляется разрушение кремнеземистого каркаса силикатных стекол.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
15.XI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. С. К. Дуброво и Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 4, 597.
2. С. К. Дуброво, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 5, 770.
3. Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 5, 778.
4. С. К. Дуброво и Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 3, 403.
5. И. В. Гребенщиков, Изв. АН СССР, ОТН, № 1, 3 (1937).
6. H. Schröder, Glastechn. Ber. 26, 4, 91 (1953).
7. Ю. А. Гастев, Труды ВНИИС, вып. 32, 1953.
8. V. Dimbleby V., W. E. S. Turner J. Soc. Glass Techn. 10, 304 (1926).
9. J. Enß, Glastechn. Ber. 5, № 10, 449; № 11, 509 (1928).
10. Ю. А. Шмидт, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 236.
11. F. Quittner, Ann. Phys. 4, 85, 745 (1928).
12. Б. П. Никольский, ЖФХ 10, 3, 435 (1937).
13. J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, v. VI, p. III, 1947, p. 577.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

Т. В. РОДЕ, Т. А. ДОБРЫНИНА и Г. А. ГОЛЬДЕР

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕКИСИ ЛИТИЯ

Первое предположение о возможности существования перекиси лития было сделано в 1828 г. Краловавским [1]. Автор считал, что при нагревании LiOH и Li_2CO_3 на воздухе образуется Li_2O_2. В 1857 г. Трост [2], пропуская сухой кислород над нагретым до 200° металлическим литием, получил вещество, содержащее кислорода больше, чем окись лития, и обесцвечивающее солянокислый раствор индиго. Вещество это было неустойчиво при нагревании и реагировало при повышении температуры с золотом, серебром и платиной. В своей работе Трост [2] пользовался железными тиглями. Форкран [3] отмечает, что сжигание металлического лития в кислороде дает только следы перекиси лития, так как она неустойчива при температуре горения металлического лития и распадается на окись лития и кислород.

Попытки других авторов [4, 5] получить перекись лития при давлении кислорода в 100 атм. из гидроокиси лития [4] и из окиси лития [5] при температурах, лежащих в пределах от 375 до 570°, не увенчались успехом. Причиной неудачи были слишком высокие температуры. В предыдущей работе [6] нами показано и в настоящей работе подтверждается, что при атмосферном давлении разложение перекиси лития наблюдается в интервале температур 285—315°.

Другой метод получения перекисей щелочных металлов, заключающийся в окислении их аммиачных растворов при низких температурах, для случая лития удовлетворительных результатов не дал.

Пьеррон [7] изучал окисление раствора лития в жидком NH_3 в зависимости от концентрации растворов, температуры и скорости пропускания кислорода. Во всех случаях была получена смесь перекиси и окиси лития, а максимальной выход Li_2O_2 не превышал 23%.

Основной метод получения перекиси лития заключается в окислении водно-спиртовых растворов гидроокиси лития перекисью водорода. Впервые этот метод был предложен Форкраном. Действием большого избытка H_2O_2 на водно-спиртовой раствор гидроокиси лития Форкран получил соединение $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$, обезвоживание которого в вакууме над P_2O_5 при комнатной температуре в течение 28 суток дало почти безводную перекись лития ($Li_2O_2 \cdot 0{,}15H_2O$). Пьеррон [7] несколько изменил метод Форкрана, повысив температуру осаждения до кипения и применяя 95%-ный этиловый спирт для растворения гидроокиси лития. Промывание полученного осадка кипящим спиртом и последующая сушка его в вакууме над фосфорным ангидридом дало соединение состава $Li_2O_2 \cdot 0{,}01\ Li_2O$. Коэн [8], действуя перекисью водорода на этилат лития в атмосфере сухого гелия, получил соединение $LiOOH \cdot H_2O$ (или $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$), вакуум-сушка которого над P_2O_5 в течение 18 суток дала безводную перекись лития.

В патентной литературе приводится ряд методов получения перекиси лития в присутствии различных органических веществ, способствующих обезвоживанию получающихся продуктов [9] или облегчающих окисление алкоголята щелочного металла [10—13]. В 1951 г. Томпсон и Клейн-

берг [14—15], изучая спектр поглощения препарата, полученного быстрым окислением металлического лития в жидком аммиаке при —78°, показали, что он аналогичен спектрам поглощения надперекисей натрия и калия. На основании этих данных авторы [14] предполагают существование надперекиси лития — LiO_2, устойчивой при —78°.

Свойства перекиси лития мало изучены. В 1932 г. Блюменталь [16] проводил исследование термической диссоциации Li_2O_2 динамическим методом. Упругость диссоциации в 790 мм, согласно данным этого автора, достигается уже при 198°. Однако нами было показано [6], что Li_2O_2 начинает терять кислород только при 285—315°. Теплота разложения Li_2O_2 до $Li_2O + {}^1/_2O_2$, по данным Блюменталя [16], составляет 13,6 ккал; теплота образования перекиси из элементов [17, 18] — 144,8 ккал. В 1953 г. в работе Роде и Добрыниной [6] по термическому анализу перекиси лития установлено наличие двух модификаций перекиси лития: α-Li_2O_2, устойчивой до 225°, и β-Li_2O_2, устойчивой до 300—315°, после чего наблюдается разложение β-модификации перекиси лития до окиси. В этой же работе установлено, что образующаяся в результате разложения окись лития не реагирует с нержавеющей сталью, но реагирует со стеклом сосуда при температуре 495°.

Кристаллическая структура перекиси лития исследовалась рядом авторов [8, 9, 20, 21]. Первыми рентгеновскими исследованиями [8, 19, 20] кристаллам Li_2O_2 была приписана тетрагональная симметрия с размерами ячейки: $a = 5{,}48$ Å; $c = 7{,}74$ Å, $a/c = 0{,}708$ Å. Эти данные, однако, приводили к значительным расхождениям между измеренными и вычисленными значениями плотности ($\sigma_{изм} = 2{,}297$ г/см$^{-3}$; $\sigma_{выч} = 2{,}56$ г/см$^{-3}$) и индицировка диффракционных линий была неоднозначной. В недавней работе Фейера и сотрудников [21] перекиси лития приписывается гексагональная ячейка с параметрами $a = 6{,}305$ Å; $c = 7{,}710$ Å; $a/c = 0{,}8197$ Å. Исходя из этих размеров ячейки и измеренной плотности, авторы расчитали число атомов в элементарной ячейке $z = 8$. Для вычисленной плотности получается $\sigma = 2{,}48$ г/см$^{-3}$. Оптическими исследованиями этих авторов [21] в кристаллах перекиси лития обнаружено наличие оси симметрии 6-го порядка. Ниже приводятся наши данные по рентгеновскому исследованию α- и β-модификаций перекиси лития, которые подтверждают результаты, полученные Фейером и сотрудниками [21] для α-модификаций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика опыта

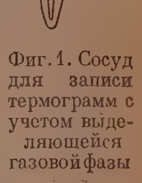
Нами проведено физико-химическое изучение системы перекись лития — окись лития с применением различных методов физико-химического анализа, а именно: наряду с исследованием кривых состав — температура в динамических условиях на торзионных весах и химического и рентгеновского анализов исходных, промежуточных и конечных продуктов, образующихся при нагревании, мы применили прецизионное термографическое исследование с параллельным учетом объема выделяющегося кислорода. В результате такого комплексного изучения дана диаграмма: состав — температура для системы Li_2O_2 — Li_2O.

Термограммы записывались на фоторегистрирующем пирометре Курнакова, подробно описанном в книге Берга, Николаева и Роде [22]. Нагревание проводилось по закону прямой линии в тигельной печи, подключенной к сети через потенциал-регулятор. Скорость нагревания была 6 град/мин. Две термограммы были записаны со скоростью в 100 град/мин. методом, предложенным Бергом и Рассонской [23]. Прецизионность термографической записи достигалась значительным уменьшением величины навески, которая была от 0,07 до 0,2 г.

Термограммы записывались как в кварцевых пробирочках и стаканчиках из нержавеющей стали, так и в пирексовых сосудиках Степанова [22], форму которых мы слегка изменили (см. фиг. 1). Пробы для всех исследований брались в камере, где воздух соответствующими поглотителями (P_2O_5, Na_2O_2 и KO_2) был очищен от влаги и углекислого газа. Отводы сосудиков Степанова подключались через поглотители с H_2SO_4 к измерительной бюретке, позволявшей следить за кинетикой выделения кислорода в процессе записи термограмм и получить таким образом политермы разложения исследуемых образцов. Газ приводился к нормальным условиям и вводилась поправка на его термическое расширение. В опытах, проводившихся в сосудиках Степанова, навески в процессе нагревания были тоже изолированы от влияния влаги и углекислого газа воздуха.

Для расшифровки термических эффектов, наблюдавшихся на термограммах, в отдельных опытах были приготовлены препараты, прогретые до температур, лежащих на термограммах до и после термических эффектов. Препараты эти исследовались методами рентгеновского и химического анализов и для контроля записывались их термограммы. Химический анализ проводился на активный кислород, который определялся по объему выделяющегося газа при каталитическом разложении препаратов раствором сернокислого кобальта.

Для рентгеносъемки образцы загружались в капилляры из стекла пирекс в упомянутой выше сухой камере. Съемка их проводилась в камере типа РКУ-114 на медном излучении с никелевым фильтром. Измерения расстояний между интерференционными линиями производились на компараторе ИЗА-2 с измененной оптикой, причем увеличение было ~4.



Фиг. 1. Сосуд для записи термограмм с учетом выделяющейся газовой фазы

Исследование кривых состав — температура в динамических условиях проводилось по потере веса вещества, определявшегося на торзионных весах. Взвешивание производилось, не вынимая препаратов из вертикальной трубчатой печи, чтобы не нарушать режима нагревания вещества. Отсчеты делались каждую минуту. Нагревание при этом проводилось как в атмосфере сухого воздуха, так и в токе сухого кислорода со скоростями 13; 5,5 и 1,5 град/мин. Перекись лития, синтезированная Добрыниной, имела следующий состав: перекиси лития 98,93%; примеси (H_2O и H_2O_2) дали в сумме 1,07%; CO_2 не обнаружено.

Термографические исследования

На фиг. 2 приведена дифференциальная термограмма перекиси лития, записанная с параллельным учетом кислорода, выделявшегося в процессе нагревания навески. Кривая *1* отвечает дифференциальной термограмме, а кривая *2* — политерме выделения кислорода. На оси абсцисс нанесено время в минутах для обеих кривых. Данные для кривой *2* приведены в табл. 1.

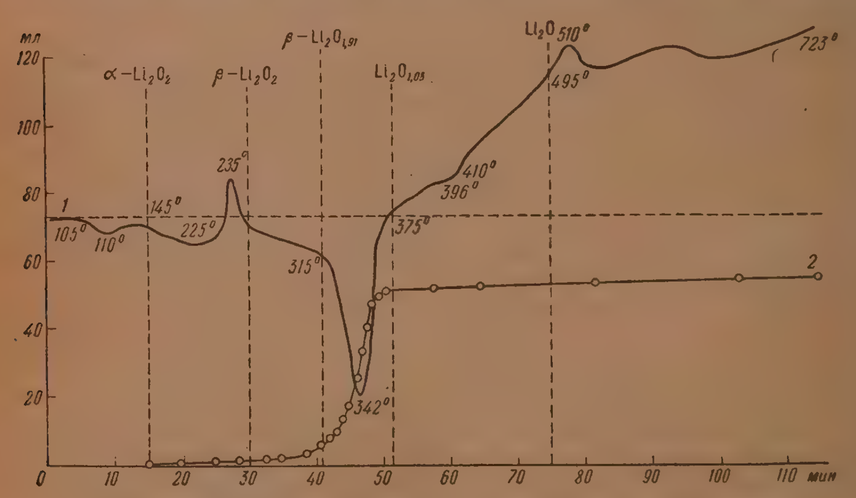
Дифференциальная термограмма *1* (фиг. 2) показывает наличие следующих термических эффектов: вначале ~100° едва заметный перегиб, отвечающий удалению примеси непрочно связанной воды; затем от 225 до 235° наблюдается необратимый, хорошо выраженный экзотермический эффект, который не сопровождается изменением состава вещества, как это показал химический анализ препарата, нагретого тоже в сосудике Степанова до 250°, т. е. выше данного эффекта. Кроме того, это видно из кривой *2* (фиг. 2) выделения кислорода, которая показывает, что на участке, отвечающем этому экзотермическому эффекту, выделения газа

Таблица 1

Выделение газа из перекиси лития в процессе ее нагревания

Время в минутах	Температура в °С	Объем выделившегося газа (НТД) в мл	Показания дифференц. гальванометра в делениях шкалы	Время в минутах	Температура в °С	Объем выделившегося газа (НТД) в мл	Показания дифференц. гальванометра в делениях шкалы
0	18	0	0	47	342	33,5	—5,0
15	145	0	—0,5	48	—	41	—5,0
25	210	0,0	—0,7	49	—	47,2	—4,5
37	295	0,5	—0,7	50	367	50,2	—2,5
39	—	1,6	—0,8	51	375	51,4	—0,3
41	315	5,0	—1,3	58	—	51,4	+1,0
42	—	7,8	—1,5	65	437	52,4	+2,0
43	325	9	—	82	—	53,4	+4,7
44	—	1[illegible]	—2,7	103	580	54,5	+4,5
45	—	18,5	—3,5	115	—	54,5	+4,0
46	—	26	—4,5	130	723	54,5	+4,5

еще не наблюдается. Необратимость данного эффекта установлена на основании (не приводимых здесь) кривых охлаждения препаратов, нагретых до 250°, и повторными кривыми нагревания тех же препаратов. Необратимость процесса и постоянство состава дали основание полагать, что данный экзотермический эффект связан с полиморфным превращением перекиси лития. Рентгеновский анализ, как увидим далее, подтвердил правильность нашего предположения относительно природы данного

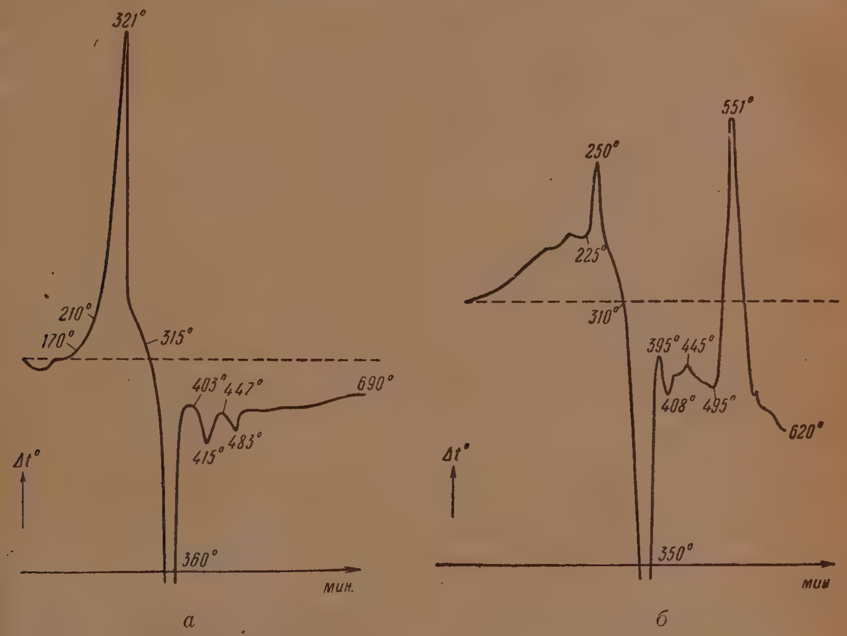


Фиг. 2. Термограмма перекиси лития с параллельной записью политермы разложения

эффекта и наличия таким образом у перекиси лития двух модификаций. Первую из них, получаемую в обычных условиях синтеза и устойчивую до 225°, мы предложили [6] назвать α-Li_2O_2, а вторую, образующуюся в итоге превращений при 225 и устойчивую до 285—315°, β-Li_2O_2.

Далее, на термограмме (фиг. 2) наблюдается очень большой эндотермический эффект, начинающийся от 315°, который сопровождается бурным выделением кислорода и отвечает, следовательно, разложению β-модификации перекиси лития. Политерма разложения Li_2O_2 (кривая 2—2,

фиг. 2 и табл. 1) показывает резкий подъем, связанный с интенсивным выделением кислорода, как раз в области данного эндотермического эффекта. Химический анализ препарата, нагретого в сосудике Степанова до 315°, имел состав, отвечавший молекулярной формуле $Li_2O_{1,91}$. Это показывает, что медленное разложение β-модификации Li_2O_2 начинается несколько ниже 315°. Последнее видно также из политермы разложения перекиси лития (кривая *2—2*, фиг. 2, табл. 1) Химический анализ препарата, прогретого без доступа влаги и углекислого газа воздуха до 375°, показал, что он имел состав, отвечавший молекулярной формуле $Li_2O_{1,05}$, что тоже подтверждает правильность объяснения данного эф-



Фиг. 3. Термограмма перекиси лития, записанная в стальном сосудике без предохранения от влаги и углекислого газа воздуха. *а* — сопротивление 300 ом. *б* — сопротивление 100 ом

фекта процессом разложения β-модификации перекиси лития. В результате разложения, однако, получается не чистая перекись лития, а препараты, содержащие небольшой избыток активного кислорода $Li_2O_{1,05}$.

Наконец, при 495—510° на рассматриваемой термограмме виден небольшой, но ясно выраженный экзотермический эффект, природу которого можно было бы объяснить кристаллизацией аморфной окиси лития, образовавшейся в результате разложения. Однако рентгенограмма препарата, нагретого без доступа влаги и углекислого газа воздуха до 375°, т. е. непосредственно выше эффекта разложения, показала, что окись лития образуется сразу в кристаллическом состоянии (см. ниже рентгеновскую часть, табл. 4). Дальнейшее исследование установило, что рассматриваемый экзотермический эффект отвечает взаимодействию образовавшейся окиси лития со стеклом сосуда. Чтобы исключить возможность такого взаимодействия, мы записали термограмму в стаканчике из нержавеющей стали емкостью 0,5 мл, которую приводим на фиг. 3, *а*; на ней также имеются резко выраженные эффекты: экзотермический, отвечающий переходу α-модификации перекиси лития в β-модификацию, начавшемуся здесь при 210°, и эндотермический, отвечающий разложению β-модификации перекиси лития, начинающемуся при 315°. Выше послед-

него эффекта никакого экзотермического эффекта на термограмме нет. Исчезновение на термограмме экзотермического эффекта при 495—510° при замене пирексового стекла на нержавеющую сталь подтверждает, что вышеуказанный экзотермический эффект отвечает взаимодействию со стеклом сосуда окиси лития, получающейся в результате разложения перекиси. Подтверждает это и термограмма, записанная в кварцевой пробирочке (фиг. 3, *б*) в условиях повышенного взаимодействия образовавшейся окиси лития с кварцем; на ней экзотермический эффект взаимодействия образовавшейся окиси лития с кремнеземом, начинающийся при 495°, получился более резко выраженным.

В работе Крачека [24] изучена диаграмма состояния двойной системы: окись лития — окись кремния. Автором установлено существование в этой системе трех промежуточных соединений, а именно $2Li_2O \cdot SiO_2$, $Li_2O \cdot SiO_2$ и $Li_2O \cdot 2SiO_2$. Аустин [25] приводит рентгеновские данные для всех трех указанных соединений. Химический анализ и сравнение рентгенограммы нашего препарата, прогретого в кварцевом сосудике до 658°, с рентгенограммами, приведенными у Аустина [25] (см. ниже рентгеновские данные, табл. 5), с несомненностью подтверждают данные, полученные на основании термографического и химического анализов, а именно то, что образующаяся окись лития реагирует ~500° со стеклом сосуда, давая в результате моносиликат лития $Li_2O \cdot SiO_2$ (Li_2SiO_3).

На термограммах, записанных с применением стальных стаканчиков и пробирочек из кварца (фиг. 3, *а* и 3, *б*), т. е. в условиях, когда навески не были изолированы от влияния влаги воздуха, мы наблюдали по два дополнительных небольших эндотермических эффекта, начинающихся ~400 и 445°, которые появились вследствие влияния влаги воздуха и образования небольшого количества примеси гидроокиси лития.

Согласно литературным данным [17,18], перекись лития негигроскопична, однако это не отвечает действительности. Наши наблюдения показывают, что как α-, так и β-модификации перекиси лития при стоянии в эксикаторе над разбавленной (2%-ной) серной кислотой жадно поглощают влагу и, взаимодействуя с ней, дают гидроокись лития. Оба указанных выше дополнительных эффекта при 403—415° и при 445° отвечают образовавшейся примеси гидроокиси лития, которая во время первого из указанных эффектов претерпевает полиморфное превращение, как это установлено в работе Хитрова, Хитровой и Хмелькова [26], а во время второго эффекта — плавится без разложения.

Наше предположение, высказанное в предыдущей работе [6], относительно причины, вызвавшей первый из рассматриваемых дополнительных эффектов (при 403—415°) (удаление воды, избыточной сверх состава LiOH), не подтвердились. Этот эффект аналогичен эффекту, наблюдаемому у гидроокиси натрия, и объясняется полиморфным превращением гидроокиси лития.

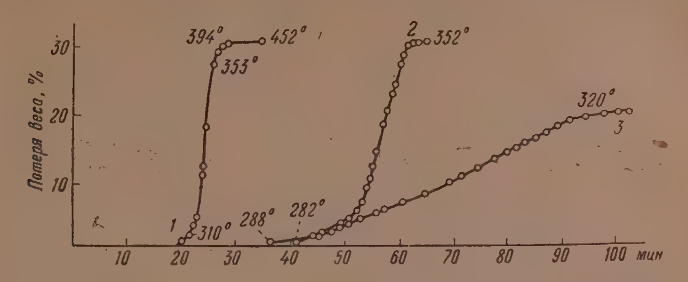
Термограмма Li_2O_2, записанная в вакууме при непрерывной откачке выделяющегося кислорода, показала, что эндотермический эффект разложения β-модификации Li_2O_2 начался при 283°. Скорость нагревания, тоже влияющая на температуру разложения, была в обоих случаях одна и та же — 6 град/мин. Это показывает, что температура разложения β-Li_2O_2 при уменьшении давления понижается.

На термограммах, не приводимых здесь, записанных со скоростью 100 град/мин, начало эндотермического эффекта разложения наблюдается при 390°.

Исследование кривых потери веса на торзионных весах

На фиг. 4 приведены кривые процента потери веса, определенные на торзионных весах, в зависимости от времени, а на фиг. 5 — в зависимости от температуры. Рассмотрение кривых фиг. 4 и 5 показывает, что уве-

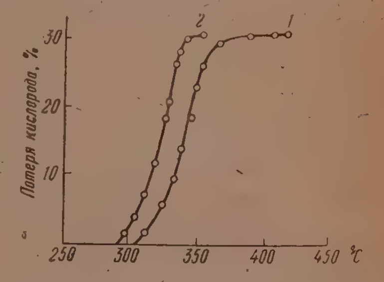
личение скорости нагревания повышает температуру начала разложения β-Li_2O_2: при нагревании со скоростью 13 град/мин (кривые *1—1*) разложение началось ~310°; при нагревании со скоростью 5,5 град/мин. (кривые *2—2*)—при 288°, а при нагревании со скоростью 1,6 град/мин



Фиг. 4. Кривая потери веса перекиси лития в атмосфере воздуха в зависимости от скорости нагревания: *1*—13 град/мин; 127 ом; *2* — 5,5 град / мин; 100 ом; *3* — 1,6 град / мин; 70 ом

(кривая *3—3*, фиг. 4)—при 282°. Сопоставление кривых, приведенных на фиг. 5, показывает, что увеличение скорости нагревания немного сдвигает всю кривую потери веса в область более высоких температур.

Кривые, записанные со скоростью 5,5 град/мин, из которых одна получена при нагревании Li_2O_2 в атмосфере сухого воздуха, а другая — в токе сухого кислорода, показывают, что кислород несколько задерживает процесс разложения перекиси лития, как этого и следовало ожидать.



Фиг. 5. Кривая потери веса перекиси лития в атмосфере воздуха в зависимости от скорости нагревания: *1* — 13 град / мин.; *2* — 5,5 град / мин.

Результаты рентгеновского изучения препаратов, образующихся при нагревании перекиси лития

В последней работе Фейера и сотрудников [21] установлено, что перекись лития, синтезированная обычным путем, имеет гексагональную сингонию с параметрами ячейки a=6,305 Å; c=7,710 Å; a/c =0,8197 Å. В табл. 2 приведены наши данные по межплоскостным расстояниям α-модификации перекиси лития. Для сравнения в этой же таблице приведены данные Фейера и сотрудников [21], которые показывают хорошее совпадение с данными, полученными нами. Все наблюдавшиеся линии хорошо индицируются в гексагональной решетке. Таким образом, наши данные подтверждают результаты, полученные Фейером [21], и устанавливают, что α-модификация имеет гексагональную сингонию с указанными параметрами ячейки и опровергают данные предыдущих авторов [8, 9, 20], приписывавших ей тетрагональную ячейку.

Установленная методом термографии β-модификация перекиси лития была синтезирована в отдельном опыте из исходной α-модификации путем 6-часового нагревания ее в токе сухого кислорода при 235°. Межплоскостные расстояния для нее приведены в табл 3. Однако вследствие принадлежности кристаллов $\beta = Li_2O_2$, очевидно, к низшей сингонии, произвести индицировку и расчет параметров не удалось.

Методом термографии и параллельно проведенным политермам разложения установлено, что перекись лития разлагается ~300—315°, давая

Таблица 2

Межплоскостные расстояния для α-Li_2O_2

№ по пор.	По нашим данным		По данным Фейера		hkl
	I	d	I	d	
1	Сл.	3,84	Ср.	3,86	002
2	С	2,74	Ср. с.	2,74	020
3	О. с.	2,59	О. с.	2,59	021
4	Ср. с.	2,23	Ср.	2,23	022
5	О. сл.	1,90	О. сл.	1,94	004
6	Ср.	1,87	Ср.	1,88	023
7	О. с.	1,58	С.	1,58	220
8	Сл.	1,45	Сл.	1,46	222
9	С.	1,34	Ср. с.	1,34	223
10	Сл.	1,29	Сл.	1,29	042
11	Сл.	1,22	Сл.	1,21	043
12	Ср.	1,02	Ср.	1,02	045
13	Ср.	1,00	Ср.	0,993	226

Таблица 3

Межплоскостные расстояния для β-Li_2O_2

№ по пор.	I	d	№ по пор.	I	d
1	Ср.	4,35	6	Сл.	1,86
2	Ср.	3,08	7	Ср.	1,76
3	О. с.	2,75	8	С.	1,66
4	Ср.	2,52	9	Ср.	1,49
5	О. сл.	1,94			

Таблица 4

Межплоскостные расстояния для Li_2O

№ по пор.	I	d опытное	d расчетное	hkl
1	О. с.	2,66	2,664	111
2	Сл.	2,30	2,305	200
3	О. с.	1,63	1,630	220
4	С.	1,40	1,400	311
5	Ср.	1,15	1,151	400
6	Ср.	1,06	1,058	331
7	С.	0,945	0,924	422
8	Ср.	0,890	0,888	511
9	Ср.	0,820	0,815	440
10	Ср.	0,781	0,780	531

Таблица 5

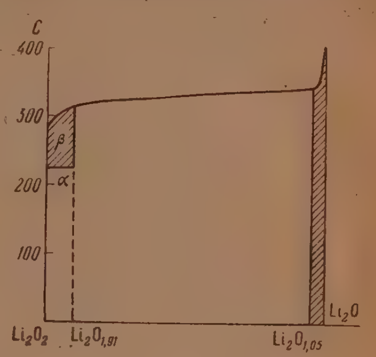
Межплоскостные расстояния для препарата № 10, нагретого до 658° в кварцевом сосудике Степанова

№ по пор.	Данные для препарата 10		Данные Аустина для Li_2SiO_3 [25]	
	I	d	I	d
1	Ср.	4,71	О. с.	4,70
2	Ср.	3,98	Ср.	4,02
3	С.	3,36	Ср.	3,32
4	О. с.	2,74	О. с.	1,72
5	С.	2,37	Ср.	2,35
6	С. л.	1,79	Сл.	1,78
7	Ср.	1,65	Сл.	2,66
8	Ср.	1,58	Ср.	1,57

в результате окись лития, если навеска была хорошо изолирована от влияния влаги и углекислого газа воздуха. Ввиду наличия на термограмме Li_2O_2 экзотермического эффекта при 495°, возникал вопрос о том, не является ли он эффектом кристаллизации образовавшейся в аморфном состоянии окиси лития, поэтому в отдельном опыте навеска Li_2O_2 была

прогрета до 350° при тщательном предохранении ее от влияния влаги и углекислого газа. Рентгенограмма этого препарата установила, что препарат представляет собой кристаллическую окись лития. Межплоскостные расстояния для него приведены в табл. 4. Из промера рентгенограммы установлено хорошее совпадение полученных нами межплоскостных расстояний с литературными данными [27—29] для кубической решетки окиси лития с параметром $a=4{,}619$ Å.

В табл. 5 приведены межплоскостные расстояния для препарата № 10, полученного после записи термограммы в сосудике Степанова до 658°, который в конце опыта был совершенно разрушен. Сравнение полученных нами данных для этого препарата с результатами Аустина [25], приведенными в той же табл. 5, подтверждает высказанное выше предположение об образовании моносиликата лития Li_2SiO_3 при взаимодействии окиси лития со стеклом сосуда при температурах выше 500°.



Фиг. 6. Диаграмма состав — температура системы перекись лития — окись лития

Диаграмма состав — температура системы Li_2O_2 — Li_2O

Помимо всех вышеприведенных исследований нами была получена диаграмма состав — температура для исследованной системы Li_2O_2—Li_2O. Для этого навески перекиси лития нагревались в сосудиках Степанова при различных температурах (отмеченных термограммами) в течение нескольких часов. После окончания нагревания определялась потеря веса и производился химический и рентгеновский анализы полученных продуктов. Сопоставление всех полученных данных дало возможность получить диаграмму состав — температура для системы перекись лития — окись лития, которую мы приводим на фиг. 6. Соответствующие цифровые данные приведены в табл. 6.

От комнатной температуры до 225° имеется область распространения α-модификации перекиси лития, которая не разлагается, а переходит

Таблица 6

Диаграмма состав — температура системы Li_2O_2—Li_2O (в условиях тщательного предохранения от влаги и углекислого газа воздуха)

№ по пор.	Температура в °C	Состав	Рентгеновские данные
1	20	α-Li_2O_2	Приведены в табл. 5
2	200	α-Li_2O_2	Идентичен с исходным
3	215	α-Li_2O_2	То же
4	235	β-Li_2O_2	Приведены в табл. 6
5	315	β-$Li_2O_{1,91}$*	
6	350	$Li_2O_{1,05}$	Приведены в табл. 7
7	480	Li_2O	Одинаков с предыдущим
8	658 (нагрет в кварцевом сосуде)	Li_2SiO_3	Приведены в табл. 8

* Наблюдаемая величина смещений интерференционных линий лежит внутри предела экспериментальных ошибок.

при этой температуре в β-модификацию, устойчивую до 280°. До этой температуры разложения β-модификации перекиси лития в атмосфере, лишенной влаги и углекислого газа, не наблюдается. Между 280 и 315° начинается очень медленное разложение β-Li_2O_2 вплоть до состава, отвечающего молекулярной формуле $Li_2O_{1,91}$. При последней температуре наступает интенсивное разложение препаратов, однако полной потери активного кислорода до состава окиси лития при этом не наблюдается, и состав получающихся продуктов разложения отвечает общей формуле $Li_2O_{1,05}$. Таким образом, между составами β-Li_2O_2 и β-$Li_2O_{1,91}$ и от состава $Li_2O_{1,05}$ до Li_2O наблюдаются области фаз переменного состава, а между составами β-$Li_2O_{1,91}$ и $Li_2O_{1,05}$ находится гетерогенная область.

ВЫВОДЫ

1. Проведено физико-химическое изучение системы Li_2O_2 — Li_2O с применением различных методов физико-химического анализа. Наряду с исследованиями кривых состав—температура в динамических условиях на торзионных весах, химического и рентгеновского анализов исходных, промежуточных и конечных продуктов, образующихся при нагревании, мы применили прецизионное термографическое исследование с параллельным учетом выделяющегося кислорода.

2. В результате такого комплексного изучения дана диаграмма состав — температура для системы перекись лития — окись лития (фиг 6).

3. В этой системе установлено необратимое полиморфное превращение ~225° и наличие у перекиси лития двух модификаций: α-Li_2O_2 устойчивой до 225°, и β-Li_2O_2, устойчивой до 280—315°.

4. Подтверждены последние данные Фейера и сотрудников [21] о принадлежности β-Li_2O_2 к гексагональной сингонии (а не тетрагональной, как это принималось ранее) и даны межплоскостные расстояния для β-модификации перекиси лития.

5. Экспериментально установлено, что перекись лития разлагается эндотермически в интервале 315—345° (при скорости нагревания 5,5—6 град/мин). Начало медленного разложения, до состава β-$Li_2O_{1,91}$ наблюдается уже от 280 до 315°.

6. Установлено, что образующаяся окись лития, начиная от 495°, реагирует экзотермически со стеклом сосуда, давая в результате моносиликат лития. С нержавеющей сталью при непродолжительном нагревании окись лития до 690° не реагирует.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
2.VIII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Kralovanszky, Schw. J. 54, 346, (1828)
2. L. Trost, Ann. Chim. Phys. (3) 51, 103 (1857)
3. R. de Forcrand, C. r. 130, 1465, (1900)
4. F. Fischer, H. Ploetze, Z. anorg. Chem. 75, 30 (1912)
5. J. Milbauer, Chem. Ztg. 40, 587, (1916)
6. Т. В. Роде и Т. А. Добрынина, ДАН 91, 125 (1953)
7. P. Pierron, Bull. 6, 235 (1939).
8. A. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 74, 3762 (1952)
9. P. Winternitz, U. S. 2, 488, 485, Nov. 15 (1949); C. A. 44, 1660 (1950).
10. Farbenindustrie, C. A. 30, 8537 (1936); 32, 315 (1938)
11. Mathieson Alkali Worke, Fr. 826, 431. Mar. 31 (1938).
12. G. Pfleiderer, U. S. 2,215, 856. Sept. 24 (1941) C. A. 35, 861 (1941).
13. G. Cunningham, Ber. 703, 894, Febr. 13 (1941).
14. J. Thompson, J. Kleinberg, J. Am. Chem. Soc., 73, 1243 (1951).
15. J. Kleinberg, J. chem. Education, 29, 325 (1952).
16. M. Blumenthal, Roczniki chemji 12, 119, 232 (1932); C. 1932, II, 2589.

17. М. Е. Позин, «Перекись водорода и перекисные соединения», Госхимиздат, 1951 г., стр .296.
18. W. Machu, Das Wasserstoffperoxyd und Perverbindungen. 2. Aufl. Wien, 1951, S. 230.
19. A. Aguzzi, F. Genoni, Gazz. chim. Ital. 68, 816 (1938).
20. F. Feher, Angew. Chem. 51, 497 (1938).
21. F. Feher, I. Wilucki, G. Dost, Ber. 86, 1429 (1953).
22. Л. Г. Берг, А. В. Николаев и Е. Я. Роде, Термография, Изд. АН СССР, М. 1944.
23. Л. Г. Берг и И. С. Рассонская, ДАН **73**, 113 (1950).
24. F. Kracek, J. Phys. chem. 34 (12), 2641 (1930).
25. A. Austin, J. Am. Ceram. Soc. 30, 218 (1947).
26. В. А. Хитров, Н. Н. Хитрова, В. Ф. Хмельков, ЖОХ, **23**, 1630 (1953).
27. E. Zintl, A. Harder, B. Dauth, Z. Elektrochem. 40, 588 (1934).
28. J. M. Bijvoet, A. Karssen, Rec. trav. chim. 43, 680 (1924).
29. Б. Ф. Ормонт, «Структура неорганических веществ», Гостехиздат, М., 1950 г.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

М. М. КОТОН, Т. М. КИСЕЛЕВА и Ф. С. ФЛОРИНСКИЙ

СИНТЕЗ АЗОДИНИТРИЛА ИЗОМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ, МЕЧЕННОГО РАДИОАКТИВНЫМ УГЛЕРОДОМ (C^{14})

В настоящее время широко применяются свободные радикалы для инициирования реакций полимеризации, а для детального изучения механизма реакции применяются инициаторы, содержащие в своей молекуле радиоактивный углерод [1]. Ранее Котон, Киселева, Бессонов [2] синтезировали перекись бензоила, содержащую радиоактивный углерод (C^{14}) в карбоксиле, и показали, что перекись бензоила распадается на бензоатные радикалы, которые и инициируют полимеризацию стирола. В связи с широким распространением азодинитрила изомасляной кислоты как инициатора радикальной полимеризации нами был проведен синтез этого соединения, меченного радиоактивным углеродом (C^{14}).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение радиоактивного ацетона $CH_3C^{14}OCH_3$

Для синтеза радиоактивного ацетона была получена уксусная кислота, содержащая в карбоксиле радиоактивный углерод [3]

$$BaC^{14}O_3 + 2HClO_4 \rightarrow Ba(ClO_4)_2 + H_2O + C^{14}O_2$$

$$CH_3MgJ + C^{14}O_2 \rightarrow CH_3C^{14}OOMgJ \xrightarrow{HOH} CH_3C^{14}OOH + Mg(OH)J$$

В специальном приборе из 0,25 г активного углекислого бария действием 5 мл хлорной кислоты получался углекислый газ, который охлаждался сначала жидким азотом, а затем твердой двуокисью углерода, и к нему вводился эфирный раствор (30 мл) 0,8 N иодистого метилмагния. Реакционная смесь выдерживалась 1 час в ледяной бане и еще 1 час при комнатной температуре для завершения реакции и затем разлагалась 10%-ным раствором HCl. Эфирный раствор отделялся, промывался, высушивался и эфир отгонялся. К остатку добавлялось 2 г сернокислого серебра и уксусная кислота отгонялась в титрованный раствор гидрата окиси бария. Полученный раствор уксуснокислого бария выпаривался досуха в платиновой чашке. Получено 0,50 г уксуснокислого бария, или 78,8% от теорет. Затем производился пиролиз полученного уксуснокислого бария при 500° [4]:

$$(CH_3C^{14}OO)_2Ba \longrightarrow BaC^{14}O_3 + CH_3C^{14}OCH_3$$

и с количественным выходом получался радиоактивный ацетон.

Получение радиоактивного гидразодинитрила изомасляной кислоты [5]

К раствору 12,15 г гидразинсульфата в 50 мл воды при слабом нагревании приливался концентрированный раствор цианистого калия (12, 15 г KCN в 15 мл воды) и 10,85 г радиоактивного ацетона. Смесь энергично перемешивалась до начала кристаллизации. Через 12 час. кристаллы

отделялись от жидкости, промывались водой и без дальнейшей очистки применялись для дальнейшего синтеза. Выход 15,0 г.

$$NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4 + 2KCN + 2CH_3C^{14}OCH_3 \rightarrow NC - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^{14}}} - NH - NH - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^{14}}} - CN + K_2SO_4 + 2H_2O$$

Получение радиоактивного азодинитрила изомасляной кислоты

Полученный гидразодинитрил изомасляной кислоты (15,0 г) растворялся в 50 мл этилового спирта и при слабом нагревании прибавлялся (раствор 15 мл концентрированный HCl в 30 мл воды. Раствор охлаждался лед-соль) и при энергичном перемешивании медленно приливался раствор 4 г брома в 415 мл воды. Об окончании окисления судят по появлению неисчезающей окраски раствора. При этом происходит образование белого кристаллического осадка, который отделялся от жидкости, промывался водой и перекристаллизовался из эфира или этилового спирта.

$$NC - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^{14}}} - NH - NH - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^{14}}} - CN + Br_2 \rightarrow 2HBr + NC - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^{14}}} - N = N - \overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C^{14}}} - CN$$

Получено 6,6 г вещества в виде мелких белых кристаллов с т. пл. 100—103° (с разложением).

Найдено %: N 34,05
$C_8H_{12}N_4$. Вычислено %: N 34,14

Удельная активность полученного препарата, по данным лаборатории С. Е. Бреслера, составляла 30 μCu/г.

ВЫВОДЫ

Описан синтез азодинитрила изомасляной кислоты, меченного радиоактивным углеродом.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
20.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Colclough, J. Pol. Sci. 8, 467 (1952; L. Arnett, I. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 74, 2031 (1952).
2. М. М. Котон, Т. М. Киселева, М. И. Бессонов, ДАН 95, 85 (1954).
3. I. Bruggen, C. Claycomb, T. Hutchens, Nucleonics 7, 45 (1950)
4. M. Calvin, Izotopic Carbon, 1949, N. Y.
5. I. Thiele, K. Heuser, Ann. 290, 1 (1896).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 4

А. А. БАЛАНДИН

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ КАТАЛИЗА И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ИЗЫСКАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Доклад на общем собрании Отделения химических наук АН СССР 31 марта 1955 г.

В 1954 г. наблюдалось оживление в области катализа: вышли новые монографии по катализу (Боресков [1], Эммет [2], Advances in Catalysis [3], раздел в книге Семенова [4]). В апреле в Москве состоялось совещание по электронным свойствам катализаторов. На нем сделаны важные сообщения об экспериментальном подкреплении электронной теории катализа (С. З. Рогинский, Ф. Ф. Волькенштейн); описана десорбция молекул под действием света (А. Н. Теренин).

В июне в Париже происходила международная конференция по структуре и текстуре катализаторов [5]. Советская делегация возглавлялась Б. А. Казанским. На конференции выступили с докладами Г. М. Панченков и Л. А. Николаев. Конференция еще раз показала необходимость применения современной методики для изучения твердых катализаторов, а именно рентгеноструктурной, электронографической, электронномикроскопической, магнитной, адсорбционной, термографической, калориметрической и др. Ряд докладов был посвящен электронной теории катализа.

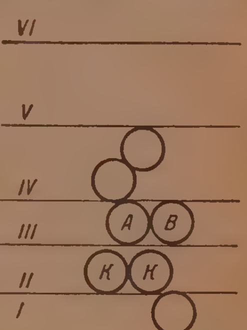
В октябре в Алма-Ате происходила всесоюзная конференция по гидрогенизации и окислению (председатель оргкомитета Д. В. Сокольский [6$_1$]). В конце октября в Москве по инициативе А. В. Топчиева было созвано совещание по комплексной химической переработке природных и промышленных нефтяных газов, на котором около половины докладов было посвящено прикладному катализу. Возобновил работу Московский межинститутский семинар по катализу.

В 1954 г. группой ученых при участии виднейших специалистов страны по катализу был разработан план по проблеме «Научные основы подбора катализаторов», включенной Президиумом АН СССР в число особо важных проблем [7]. Для разработки плана состоялось совещание в Московском университете с участием, кроме московских ученых, ученых Ленинграда, Украины, Белоруссии и Кавказа. Важным результатом проделанной работы следует считать: выделение узловой проблемы в катализе — подбора катализаторов; опыт объединения усилий каталитических школ; осознание, что современное состояние теории катализа способно указать, какие экспериментальные данные необходимы для решения проблемы; поддержка, которую оказала данному начинанию промышленность. Разработка теории подбора катализаторов на материале практически важных реакций должна привести к умению лучше управлять этими реакциями. Работы по проблеме научных основ подбора катализаторов включены в план ряда институтов и уже начаты: организован Ученый совет по этой проблеме, который приступил к работе.

В 1954 г. опубликованы важные результаты по неорганическому и органическому катализу. Из последних следует отметить: образование пятичленных углеводородных циклов (Казанский и Либерман [8],

Пуйкин [9]), исследование гидрогенизации (Пономарев [10], Фрейд-ин [11], Сокольский [12] Эйдус, алкилирования Турова-Поляк [13]), зомеризации (Левина [14]), реакции гетероциклов (Юрьев [15], Султанов [16], Козлов [17]), исследование механизма дегидратации (Топиева [18] и др.).

Интерес к катализу понятен, так как на нем основаны столь важные роизводства, как получение высококачественных моторных топлив, интетического каучука, пластмасс, растворителей, аммиака, серной и зотной кислот и т. д. Объем продукции каталитической промышленности чень велик; так, в 1953 г. в США при помощи каталитического крекинга ыло получено 137 млн. т бензина на сумму 22 млрд. долларов [19]. Катализ его применение быстро развиваются. Нет сомнения, что в будущем значительная часть материальных потребностей человека может быть удовлетворена каталитической переработкой угля, нефти, азов, воды, воздуха.



Фиг. 1. Слои: *I* — носителя и примесей; *II* — активных центров; *III* — реагирующих атомов; *IV* — заместителей при них; *V* — молекулярной адсорбции; *VI* — диффузии

Подбор катализаторов обычно до сих пор производится эмпирически. Этот путь очень длителен; так, теперь стало известно, что для синтеза ммиака в Германии было перепробовано 20 тыс. веществ в качестве катализаторов. За рубежом подбором катализаторов занимаются некоторые институты и крупные лаборатории.

Необходимо изыскать сознательные методы подбора катализаторов, для чего необходимо разработать теорию катализа. В теории катализа имеется ряд школ и направлений: теория деформации (Зелинский [20], Боденштейн [21]); теория промежуточных соединений (Сабатье [22]) и ее модернизация — теория промежуточной хемосорбции (Райдил [23], Боресков [24]); мультиплетная теория (Баландин [25]); теория неоднородности поверхности (Тейлор [26], Темкин [27], Рогинский [28]); теория ансамблей (Кобозев [29]); теория пересыщения (Рогинский [30]); электронно-химическая теория (Рогинский, Волькенштейн [31]); радикально-цепная теория (Семенов, Воеводский [4]); теория абсолютных скоростей реакций (Темкин [32], Эйринг [33]). В последнее время замечается сближение точек зрения и выясняются некоторые общие принципы — контуры единой теории катализа, основанной на теории строения вещества. Оказалось что часто разные теории относятся к различным сторонам явления и взаимно дополняют друг друга. Это особенно ясно из учения о послойном строении каталитичекого активного комплекса, развиваемого докладчиком [34] (фиг. 1). Перечисленные выше теории относятся преимущественно к слоям II и III, тогда как, например, работы С. В. Лебедева по гидрогенизации относятся к IV слою, а многие из работ Б. Ю. Еловича по гидрогенизаций — к VI слою.

Ниже рассматривается вклад в разработку проблемы подбора катализаторов авторов теорий, которые занимаются этим вопросом. Химическая теория промежуточных соединений способна объяснить избирательность катализа избирательностью сродства катализаторов; она впервые установила существование соответствия между реакциямп и катализаторами. Главные ее недостатки состоят в том, что она не объясняет причины катализа, а только указывает, как он происходит, и ничего не говорит о влиянии генезиса.

Электроннохимическая теория рассматривает электронные уровни твердых катализаторов и молекул, электронодонорные и электроноакцепторные свойства молекул, заполненность зон Брилюэна, дырочное равновесие; она делит каталитические реакции на окислительно-восстанови-

тельные с переходом электрона и на кислотно-щелочные с переходом протона. Каждый из этих классов имеет свои катализаторы. Более точная подстройка достигается введением промоторов, для действия которых теория предусматривает параллелизм с их влиянием на электропроводность полупроводников, а также с изменением генезиса. Необходимо развитие этой прогрессивной теории в сторону ее конкретизации.

Мультиплетная теория катализа является центральной в том отношении, что связана переходами со всеми указанными выше теориями. Мультиплетная теория выделяет в молекулах реагирующую, индексную группу атомов, которая накладывается на атомы решетки катализатора, притягиваясь к ней химическими силами. Учет реальных конфигураций и межатомных расстояний приводит к нахождению существования структурного соответствия, что позволяет отбирать катализаторы по их структуре. Таким путем были указаны катализаторы для дегидрогенизации шестичленных циклов и, в частности, предсказана каталитическая активность рения для дегидрогенизации циклогексана. Учет энергий связи внутри молекул и связей с катализатором приводят к энергетическому соответствию, объясняющему избирательность.

Наиболее полный обзор структурной стороны мультиплетной теории дал недавно Трепнел [35]. Перечислим новые факты, доказывающие правильность мультиплетной секстетной модели дегидрогенизации циклогексановых углеводородов и, соответственно, гидрогенизации бензола на металлах. Эти доказательства касаются того, что как активная грань (111) гранецентрированной и грань (1000) гексагональной решетки, так и кольцо располагаются плоско на поверхности катализатора.

1. Исследование сплавов Pt, Pd, Ni, Fe, Cu, Ag показало, что при изменении их состава каталитическая активность сохраняется до тех пор, пока сохраняется требуемая теорией структура. Эти результаты, которые получили Лонг, Фрезер и Отт [36], Эммет и Скау [37], в 1953 г. были подтверждены в обширном и тщательном исследовании Ринекера и Унгера [38].

2. Как показали Рубинштейн, Миначев и Шуйкин [39], при уменьшении содержания Pt на угле скорость гидрирования бензола убывает параллельно убыванию интенсивности рентгеновских отражений от грани (111). Отражения от этих граней исчезают позднее, чем от других граней, и каталитическая активность исчезает вместе с ними.

3. Долгое время Бик и другие считали [40], что распыленный никель активен для гидрогенизации своими гранями (110) потому, что эти грани обнаруживаются на электронограммах. В 1954 г. Зактлер, Доргело и Ван-дер-Кнаап [41] электронномикроскопическим и электронографическим методами показали, что гранью (110) никелевая решетка ориентируется параллельно подкладке, но на поверхности, обращенной к газовой фазе, вследствие быстрого роста граней (110), остаются только грани (111) и (100), которые и должны быть каталитически активны в данных реакциях. Это находится в согласии с мультиплетной теорией.

4. По Скейту и де-Буру [42], величина площади, занятой водородом, при адсорбционных измерениях говорит о том, что при гидрировании активны грани никеля (111) и (1000).

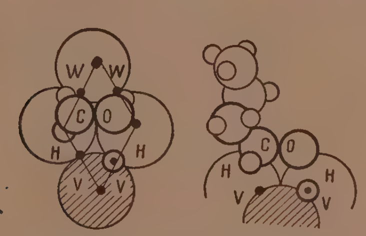
5. Как показал Исагулянц в нашей лаборатории [43], циклогексан и декалин дегидрируются с одинаковыми энергиями активации на Pt, и то же справедливо для Cr_2O_3. Однако скорость реакции над Pt у обоих соединений разная, а над Cr_2O_3 — одинаковая. Это говорит о плоскостном расположении циклов над Pt и о реберном над Cr_2O_3.

6. Из измеренной энтропии адсорбции и из получаемого отсюда числа степеней свободы Кембол [44] нашел, что бензол на поверхности таких металлов, как ртуть, адсорбируется так, что плоскость кольца располагается параллельно поверхности металла.

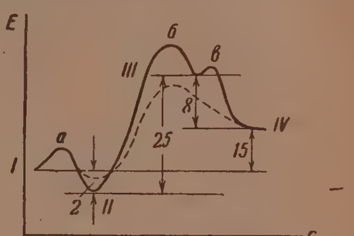
Далее мы остановимся на дублетных реакциях типа

$$\begin{array}{c} \quad K \\ A \quad D \\ | \quad \vdots \\ B \quad C \\ \quad K \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} K \\ A \cdots D \\ \vdots \quad \vdots \\ B \cdots C \\ K \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} K \\ A - D \\ \\ B - C \\ K \end{array} \qquad (1)$$

Здесь разрываются связи A—B и C—D в исходных молекулах и замыкаются связи A—D и B—C в продуктах реакции. Это происходит через образование промежуточного каталитического комплекса, в котором исходные связи ослаблены, деформированы, за счет притяжения к катализатору K, и начинается уже образование связей продукта реакции. Предельным случаем деформации связей является их полный разрыв с образованием радикалов, связанных с поверхностью.



Фиг. 2. Модель каталитической дегидрогенизации спиртов, вид сверху и сбоку. Последовательные стадии: а) $RHCHOH + V_2W_2 = RHCHOV + HW + VW$; б) $RHCHOV + VW = RHCVOV + HW$; в) $RHCVOV + 2HW = RHCO + H_2 + V_2W_2$, где V и W — валентности катализатора



Фиг. 3. Профиль потенциальной поверхности дегидрогенизации спиртов. Обозначения *а*, *б*, *в*, соответствуют стадиям фиг. 2. Тепловые эффекты — в ккал/мол.

Под схемой (I) понимается определенная структурная модель, которая, например для случая дегидрогенизации спиртов [45], изображена с соблюдением масштаба (фиг. 2). В группе CHOH, прилегающей к поверхности, сначала отрывается один атом H и образуется полугидрированная форма. Наибольшим энергетическим барьером обладает стадия обрыва второго атома H (см. пунктир на фиг. 2).

Энергетическую сторону схемы (1) и модели (фиг. 2) передает фиг. 3, где уровни энергии системы отложены по оси ординат в масштабе; по оси абсцисс отложена координата реакции. Обозначив через Q_{XY} энергию связи X—Y для схемы (1), имеем:

$$\begin{aligned} E' &= -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}; \\ E'' &= Q_{AD} + Q_{BC} - Q_{AK} - Q_{BK} - Q_{CK} - Q_{DK}. \end{aligned} \qquad (2)$$

В этих уравнениях мультиплетной теории E' — энергия образования мультиплетного комплекса; E'' — его распада на продукты реакции; E' и E'' — соответствуют высоте энергетических барьеров реакции; скорость реакции определяется более отрицательным из них, E. Уравнения передают предельный случай распада на атомы или свободные радикалы. В действительности обычно происходит не полный распад, а деформация, поэтому энергия активации

$$\varepsilon \approx -\frac{3}{4} E. \qquad (3)$$

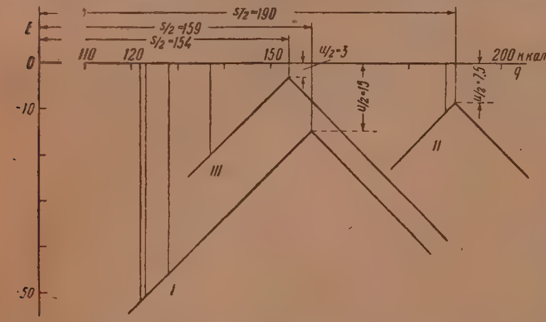
Уравнения (2) позволяют рассчитать последовательность, в которой реагируют разные связи. Такие расчеты были сделаны там, где связи с катализатором Q_{AK} и т. д. известны: для Ni, где рассчитанная последовательность совпала с опытом почти для всех изученных реакций, числом в несколько сотен [47, 48], а также для угля [49, 50].

Уравнения (2) представляют интерес с точки зрения теории подбора катализаторов [46]. Введем обозначения

$$\left.\begin{aligned} -u &= Q_{AB} + Q_{CD} - Q_{AD} - Q_{BC}, \\ s &= Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}, \\ q &= Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}, \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

где u — тепловой эффект реакции, s — сумма энергий разрывающихся и образующихся связей; q — адсорбционный потенциал катализатора. Теперь уравнения (2) перепишутся в виде

$$\left.\begin{aligned} E' &= q - s/2 + u/2, \\ E'' &= -q + s/2 + u/2. \end{aligned}\right\} (5)$$



Фиг. 4. Вулканообразные кривые: *I* — дегидрогенизации углеводородов; *II* — дегидрогенизации спиртов: *III* — дегидратации спиртов. Вертикальные секущие — опытные значения E для Cr_2O_3.

Графически уравнения (5) изобразятся в виде ломаных линий, «вулканообразных» кривых, см., например, фиг. 4, где E отложена, как функция от q. Ломаные задаются только природой реакции, так как координаты их вершин равны $u/2$ и $s/2$, а угол наклона составляет $+45°$ и $-45°$. Вертикальные секущие отвечают E. Фиг. 4 демонстрирует принцип энергетического соответствия, наряду с принципом структурного соответствия, вытекающий из мультиплетной теории. Фиг. 4 показывает, что наибольшая скорость реакции при данном механизме будет тогда, когда секущая проходит через вершину. Найдя на опыте E для данной реакции, можно узнать, насколько еще можно усовершенствовать катализатор, чтобы он стал оптимальным, когда его $E_0 = u/2$. Для этого нужно подобрать энергии связи с катализатором Q_{AK}, Q_{BK}, Q_{CK}, Q_{DK} так, чтобы их сумма по возможности ближе подходила к величине $s/2$, задаваемой природой реакции. В этом состоит основа энергетической стороны теории подбора катализаторов, вытекающей из мультиплетной теории.

Эта часть теории напоминает теорию цветности: индексная группа отвечает хромофорной группе, а заместители в молекуле и, соответственно, атомы катализатора, соседние с активным центром, соответствуют батохромным и гипсохромным группам. Положение максимума вулканообразной кривой по оси адсорбционных потенциалов отвечает положению центра полосы поглощения в спектре. Из сказанного ясно, что для целей теоретического подбора катализаторов необходимо накопление опытного материала по энергиям связи и в особенности индивидуальным, а не средним.

Следует иметь в виду, что энергии связи с катализатором в свою очередь состоят из двух слагаемых, передающих: 1) энергию связи внутри кристалла и 2) влияние на нее атомного окружения. Первую величину можно найти из термохимических таблиц. Сумма всех энергий связи атомов A, B, C, D с катализатором есть нормальный адсорбционный потенциал q_0.

Вторая величина отражает положение активного центра на неоднородной поверхности, т. е. число и расположение соседних атомов решетки; на нее влияют также атомы примесей. Суммируя эти величины для всех атомов активного центра, получаем величину λ, сублимационный член; таким образом,

$$q = q_0 + \lambda. \quad (6)$$

Это фундаментальное уравнение разрешает спор о том, от чего зависит активность катализатора — от его химической природы (Г. К. Боресков) или от способа приготовления и примесей (как одно время думал С. З. Рогинский). Первый из этих взглядов учитывает только q_0, второй только λ; следует принимать во внимание и то и другое.

Заметим также, что способ расчета по уравнениям (2) — (5) с математической стороны очень прост и привычен для химиков, где аналогичным аддитивным способом рассчитывают молекулярные рефракции и т. п. Продолжая эту аналогию, можно сказать, что величина λ в уравнении (6) аналогична инкрементам для кратных связей. Здесь λ измеряет тоже степень непредельности активных центров [51, 52].

При избирательности следует рассматривать несколько вулканообразных кривых по числу возможных реакций; наиболее избирательным будет катализатор реакции с абсолютным значением E, значительно меньшим, чем для других вулканообразных кривых.

Перейдем к результатам 1954 г., полученным нами в указанных направлениях.

Прежде всего остановимся на работах по определению энергий связи с катализатором кинетическим методом. Этот метод был предложен докладчиком [46] и состоит в экспериментальном определении энергии активации нескольких реакций, подобранных таким образом, чтобы число уравнений для E равнялось числу неизвестных Q_{AK} и т. д.

Этому условию удовлетворяют, например, реакции дегидрогенизации углеводородов, дегидрогенизации спиртов и дегидратации спиртов, у которых индексные группы следующие:

$$\begin{array}{ccc} \text{C}-\text{C} & \text{C}-\text{O} & \text{C}-\text{C} \\ |\quad\;\; | & |\quad\;\; | & |\quad\;\; | \\ \text{H}\quad\text{H} & \text{H}\quad\text{H} & \text{H}\quad\text{O} \end{array} \qquad (7)$$

Эти типы реакций, а также некоторые другие и исследовались в нашей лаборатории. Для случая схемы (7) первое из уравнений (2) превращается в следующие:

$$\left.\begin{aligned} E_1' &= -2Q_{\text{CH}} + Q_{\text{CK}} + 2Q_{\text{HK}}, \\ E_2' &= -Q_{\text{CH}} - Q_{\text{OH}} + Q_{\text{CK}} + 2Q_{\text{HK}} + Q_{\text{OK}}, \\ E_3' &= -Q_{\text{CH}} - Q_{\text{OH}} + 2Q_{\text{CK}} + Q_{\text{HK}} + Q_{\text{OK}}. \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Находя из опыта ε, пользуясь далее уравнением (3), находим E'^{2}, E_2' и E_3', и в отдельности энергии связей атомов С, Н и О с катализатором Q_{CK}, Q_{HK} и Q_{OK}, поскольку Q_{CH} и Q_{OH} известны [47].

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Оказалось возможным построить в масштабе вулканообразные кривые для указанных реакций (фиг. 4).

Заметим, что задачу исследования кинетики гетерогенно-каталитических реакций считают решенной, когда найдены константы действия и энергии активации. В настоящем исследовании кинетика решает задачу более высокого порядка — нахождение энергий связи.

Были исследованы следующие вещества: циклогексан, метилциклогексан, этиловый, изопропиловый, н. бутиловый, изоамиловый спирты, гептанол-2 и циклогексанол, муравьиная и уксусная кислоты, муравьино-изопропиловый и уксусноэтиловый эфиры (в работах, руководимых нами совместно с А. А. Толстопятовой и выполненных В. А. Ферапонтовым, П. Тетени, И. Р. Коненко и Ф. И. Кобосом). Были использованы также данные, полученные ранее совместно с Исагулянцем [43] для дегидрогенизации циклогексана, метилциклогексана, диметилциклоге-

Таблица 1

Энергии связи с катализатором. Результаты кинетических определений

Катализатор	Способ приготовления	$Q_{НК}$	$Q_{СК}$	$Q_{ОК}$	Вещества
TiO_2	На асбесте, готов. окись	57,9	5,1	66,5	C_6H_{12}; C_2H_5OH
TiO_2	Из $TiCl_4$	54,5	11,6	62,7	C_6H_{12}; C_2H_5OH
ZrO_2	Из нитрата, осажд. аммиаком	54,5	4,1	53,5	C_6H_{12}; i-C_3H_7OH
ThO_2	Из нитрата, осажд. аммиаком	66,7	5,8	50,4	$CH_3C_6H_{11}$; i-C_3H_7OH
ThO_2	На асбесте	62,7	6,0	45,0	$CH_3C_6H_{11}$; i-C_3H_7OH
Cr_2O_3	Осажд. содой	56,3	6,0	69,5	$CH_3C_6H_{11}$ i-C_9H_7OH
Cr_2O_3	Осажд. аммиаком	58,1	14,1	51,7	$CH_3C_6H_{11}$; i-C_3H_7OH
Cr_2O_3	На асбесте, осажд. содой	62,1	6,8	43,0	$CH_3C_6H_{11}$; i-C_3H_7OH
Cr_2O_3	На асбесте из бихромата аммония	59,1	9,8	33,1	$CH_3C_6H_{11}$; i-C_3H_7OH
		58,2	4,7	49,7	C_6H_{12}; i-C_3H_7OH; HCOOH
MO_2O_5	На асбесте	44,7	18,2	63,5	C_6H_{12}; i-C_3H_7OH; HCOOH
W_2O_5	На асбесте	48,5	16,3	53,3	$CH_3C_6H_{11}$; i-C_3H_7OH
WS_2		60,5	16,4	51,3	$CH_3C_6H_{11}$; i-C_3H_7OH
Ni		53	7	59	Термохимические определения
		$Q_{НК}$	$Q_{СК}$	Q_{NK}	
ThO_2	Из нитрата, осажд. аммиаком	53,3	18,6	21,0	2,2-Димстил-3-аминобутан
Th_2O	„ „ „	53,9	19,3	37,7	1-Аминофенилпропан

ксапа, тетралина и β-метилтетралина и пополненные А. А. Толстопятовой для катализа спиртов над таким же катализатором. Далее, совместно с Н. А. Васюниной был исследован также катализ аминов: 2-аминогептана, 2,4-диметил-3-аминопентана, 2-метил-4-аминопентана, 2,2-диметил-3-аминобутана, 1-фенил-1-аминопропана, 1-диэтиламино-4-аминопентана. Из этих данных в сочетании с данными по катализу углеводородов указанным авторам и А. А. Толстопятовой удалось рассчитать энергии связи азота с катализатором.

В качестве катализаторов были взяты окислы металлов из четных групп системы Менделеева [54]:

Из II группы: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd.

Из IV группы: Ti, Zr, Th.

Из VI группы: Cr, Mo, W.

Исследовались также WS_2 и Ni на Al_2O_3. На опыте находились проценты превращений в одинаковых условиях при малых глубинах реакции и по ним строились аррениусовские прямые, на которые точки хорошо укладывались. Диффузия не играла роли, что проверялось выборочно по отсутствию влияния величины зерна катализатора на скорость реакции.

Окислы элементов II группы оказались неподходящими для подобных исследований, так как они, хотя и проводят дегидрогенизацию и дегидратацию спиртов (в настоящей работе были измерены ε для этих случаев), однако не проводят дегидрогенизации углеводородов в отличие от указаний, имеющихся в литературе [55].

Реакции на окислах металлов IV и VI групп удалось использовать для проведения расчетов (следует отметить, что некоторые из этих реакций на данных катализаторах были осуществлены впервые); при этом получены следующие результаты:

1. Энергии активации для одинаковых индексных групп с разными заместителями оказались одинаковыми. В качестве примеров можно при-

ести данные для дегидрогенизации на Cr_2O_3 циклогексана ($\varepsilon = 28{,}5$), іетилциклогексана ($\varepsilon = 26{,}6$) и 1,3-диметилциклогексана ($\varepsilon = 24{,}8$); для ;егидрогенизации над Ni на Al_2O_3 2-аминогептана ($\varepsilon = 9{,}4$); 2-метил-4-.миногептана ($\varepsilon = 9{,}6$); 2,4-диметил-3-аминопентана ($\varepsilon = 8{,}6$): 1,1-диэтиламино-;-аминопентана ($\varepsilon = 10{,}7$) ккал/моль. Это свидетельствует об одинаковой)риентации молекул на катализаторе в согласии с теорией.

2. При расчете получаются значения $Q_{ЭК}$ (под $Q_{ЭК}$ мы здесь и далее юнимает величины Q_{AK} и т. д.) ожидаемого порядка величины.

3. Заместители при одинаковых индексах обычно мало влияют на $Q_{ЭК}$. Іаблюдается разброс при разных катализаторах, а также при разных пособах приготовления последних, что отражает влияние λ. Согласно ,равнению (6) это находится в соответствии с теорией.

4. Найденные из кинетики значения $Q_{НК}$ и $Q_{СК}$ часто близки к тер-иохимическим, например [56] $Q_{HCr} = 56{,}3$ (кинет.), $Q_{HNi} = 53$ (термо-:им.); $Q_{CCr} = 6{,}0$ (кинетич.); $O_{CCr} = 7$ (термохим.). Значения $Q_{НК}$ мало изменяются в исследованных реакциях. В одном случае наблюдалось гораздо меньшее значение $Q_{НК} = 44{,}7$, откуда следует, что такое постоянство реально, а не является математическим артефактом. $Q_{СК}$ — величина небольшая и ввиду ее малости на ней сильно сказываются влияния генезиса. Поэтому $Q_{СК}$ меняется иногда в 2 раза.

То, что на окислах элементов II группы не дегидрируются углеводороды, но происходит катализ спиртов, повидимому, объясняется следующим. Здесь $Q_{НК}$ и $Q_{СК}$ малы и недостаточны для понижения E, необходимого для дегидрогенизации углеводородов; наоборот, $Q_{ОК}$ велико, что и является решающим для возможности дегидрогенизации и дегидратации спиртов. Такой взгляд подтверждается тем, что металлы II группы, как известно, действительно имеют большое сродство к кислороду.

5. Связь О — К оказывается гораздо чувствительнее к различным влияниям, а поэтому $Q_{ОК}$ гораздо менее постоянно. Как видно из табл. 1, $Q_{ОН}$ зависит: а) от соседних атомов — способа приготовления и заместителей; б) от положения элемента в системе Менделеева.

6. Последовательность изменения $Q_{ОН}$ в столбце таблицы Менделеева не соответствует последовательности $Q_{ОК}$, найденной кинетическим (см. табл. 1) и термохимическим методами, где имеем:

$$\text{Ti}-\text{O}\ldots 84{,}0:\ \text{Zr}-\text{O}\ldots 94{,}0;\ \text{Hf}-\text{O}\ldots 97{,}4;\ \text{Th}-\text{O}\ldots 102{,}8.$$

Вероятно, такое несоответствие следует объяснить экранированием другими атомами О. При подходе атома кислорода О из молекулы к атому металла, обладающим небольшим радиусом, сказывается отталкивание соседних атомов кислорода из решетки. Такое объяснение подтверждается тем известным из термохимии фактом, что по мере накопления атомов О в окисле их средняя энергия связи падает, например, среднее Q_{OCr} для Cr_2O_3 равно 79, а для CrO_3 равно 53.

7. В случае дегидрогенизации и дезаминирования аминов над ThO_2 (см. табл. 1) $Q_{НК}$ и $Q_{СК}$ оказались близкими к таким же величинам для спиртов. Энергия связи Q_{NK} с катализатором закономерно располагается между величинами для С и для О:

$$Q_{CK} < Q_{NK} < Q_{OK}.$$

На энергии связи N — К сильно сказывается влияние замещения в молекуле: когда заместитель ароматический $Q_{NK} = 37{,}7$, а когда — алифатический $Q_{NK} = 21{,}0$. По чувствительности к такому влиянию связь N — К аналогична связи О — К.

В такой новой области, как рассматриваемая нами, естественно есть еще много неисследованных вопросов. Вследствие этого в предыдущих расчетах пришлось сделать ряд упрощающих предположений, к обсуждению которых мы и переходим.

1. Механизм как дегидрогенизации, так и дегидратации принят атомным, а не ионным. Для дегидрогенизации здесь не может возникнуть сомнения; в том, что и для дегидратации имеет место атомный механизм, нас убеждает сравнение закономерностей, найденных Нейманом и Шаповаловым [57], с одной стороны, и Борком [58] — с другой (см. табл. 2). Изотопный об-

Таблица 2

Сравнение атомных и ионных механизмов реакции

Реагирующее вещество	Атомн. обмен. % в. час.	Ионный обмен		Литература
		k	ε	
CH_3J	0,03	1 200	15 400	[57]
$CH_2(CH_3)J$	0,05	65	19 000	[57]
$CH(CH_3)_2J$	1,4	10	20 500	[57]
	$k_{350°}$	ε		
CH_3CH_2OH	28,4	20 210		[58]
$CH_3CH_2CH_2OH$ . .	55,4	18 330		[58]
$(CH_3)_2CHCH_2OH$.	52,7	16 450		[58]

мен галоидалкилов с бромом и иодом показал, что с увеличением замещения у ионных реакций падает константа скорости k и растет энергия активации, тогда как у атомных реакций — наоборот. При дегидратации спиртов над Al_2O_3 с увеличением замещения константы меняются именно в том же направлении, как и при атомном механизме, что доказывает верность последнего. Мы этим не хотим сказать, что при кислотных катализаторах, как, например, H_3PO_4 на угле или при алюмосиликатах, нет ионного механизма, наоборот, здесь имеет место ионный механизм (сравни [59]). В этом мы расходимся в мнениях, например с Доуденом [60], который утверждает, что дегидратация — всегда ионная реакция.

2. Дегидратация спиртов идет, как показали Топчиева и ее сотрудники [19], через поверхностный алкоголят. Мы принимаем, что роль последнего при дегидратации аналогична роли полугидрированной формы при дегидрогенизации. Как показано выше, существование полугидрированной формы укладывается в принятую схему расчета; то же справедливо и для алкоголята.

3. Сравниваемые реакции должны протекать на одних и тех же активных центрах. Однако, если различия последних не очень велики, то такое различие мало отразится на результатах, имея в виду форму уравнений для нахождения $Q_{эк}$.

4. Скорость реакции должна повышаться с уменьшением ε. Опытные данные показывают, что здесь мы имеем действительно такой классический случай.

5. Все реакции первостадийны, т. е. задерживаются стадией образования промежуточного комплекса. Это подтверждается тем, что на фиг. 4 и 5 все секущие действительно оказываются расположенными налево от максимумов вулканообразных кривых.

6. Взяты средние, а не индивидуальные значения энергий связи. Это оправдано тем, что в значительной мере происходит компенсация влияния соседних атомов на Q_{AB} и т. д. и на Q_{AK} и т. д. [34]. В случае резких изменений такой приблизительной компенсации нет, и это было отмечено выше, например, для влияния ароматического ядра.

7. Взятые для расчета энергии активации — истинные, а не кажущиеся. Это подтверждается тем, что процессы находятся в кинетической области (см. выше), а также тем, что относительные адсорбционные коэффициенты в простейших случаях невелики, и расчет показывает, что в этих случаях можно брать проценты превращения вместо констант скоростей. При уточнении результатов необходимо будет пользоваться полной формулой.

8. Принято, что коэффициент пропорциональности в уравнении [6] равен 3/4. Следует отметить, что величины $Q_{ЭК}$ мало чувствительны к небольшим изменениям этого коэффициента; так, расчет, проведенный при значении коэффициента, равном единице, дает мало отличающиеся величины $Q_{ЭК}$. Следует отметить, что Семенов [4] независимым путем тоже приходит к коэффициенту 3/4 в подобном случае.

Теперь возникает следующий вопрос. После того как энергии связи с катализатором определены, в каком направлении можно их использовать? Очевидно, что тогда, когда таких значений будет известно много для веществ разной химической природы и когда станут известны закономерности, управляющие ими в зависимости от способов приготовления, то величинами $Q_{ЭК}$ можно будет пользоваться при подборе катализаторов по способу, указанному выше, но и теперь имеющиеся данные позволяют решать задачу, симметричную с задачей подбора катализаторов. В подборе катализаторов фиксирована реакция и отыскиваются катализаторы к ней. В симметричной задаче можно фиксировать катализатор и искать, какие реакции способны на нем протекать и в какой степени.

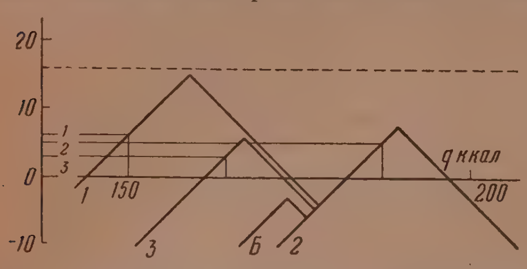
В этой связи докладчиком и Пономаревым [61] были рассмотрены реакции фурановых производных на катализаторе одной химической природы — никеле, где требуемые $Q_{ЭК}$ известны. Применим и к этому случаю метод вулканообразных кривых, основанный на мультиплетной теории. Следует особенно подчеркнуть, что в дальнейшем изложении совсем не делается только что упомянутых упрощающих предположений. Координаты вершин вулканообразных кривых происходящих здесь реакций приведены в табл. 3. Здесь указаны и значения E'. Расчет сделан по уравнению (5) на основании Q из статьи [47] и на основании энергии стабилизации фуранового цикла $\sigma = 16$ ккал [62].

Таблица 3

Теоретическая последовательность реакций на никелевом катализаторе

№ по пор.	Реакция	Дублетная схема	u ккал	s ккал	E' ккал
1	Гидрогенизация олефиновой связи	C H / ‖ | / C H	30	318	6
2	Гидрогенизация карбонильной связи	C H / ‖ | / O H	15	379	5
3	Гидрогенизация первой двойной связи в фурановом цикле	C H / ‖ | / C(ф)H	11,4	334	<5,7; 3
4	Образование спирана из фуранового спирта	C O / ‖ | / C H	6	308	<5; 2
5	Гидрогенолиз углерод—кислородной связи	C H / | | / O H	24	370	—1
6	Гидрогенолиз углерод — углеродной связи	C H / | | / C H	12	336	—42

На фиг. 5 изображены сами вулканообразные кривые в масштабе для реакций № 1, 2 и 3. Кроме того, приведена ломаная линия *Б* для гидрогенизации бензольного цикла, где $\sigma = 36$ ккал. Выводы для фуранового и бензольного циклов основаны на том очевидном факте, что любая точка на ломаной всегда лежит не выше вершины, т. е. $E' \leqslant u/2$. Поэтому из уравнения (5) и величины u, куда входит σ, возможно найти верхний предел E' для гидрогенизации связи $C = C$ в фурановом и в бензольном циклах. Над Ni этот предел для связи в цикле оказывается ниже, чем E для такой же реакции в цепи, и в бензольном цикле ниже, чем в фурановом. По ряду причин нулевой уровень смещен вверх приблизительно на 16 ккал [46] (пунктирная линия на фиг. 5). Поэтому в табл. 3 все E' на самом деле оказываются отрицательными. При циклизации фуранового соединения, в спирте сначала гидрируется одна (наружная) двойная связь в фурановом кольце [63]; при реакции № 4 (упоминаемые здесь номера реакций соответствуют табл. 3), происходящей на поверхности, валентный угол деформируется, поэтому E' несколько снижается. Уточненные E' для реакций № 3 и 4 тоже помещены в табл. 3.



Фиг. 5. Вулканообразные кривые гидрогенизации производных фурана и бензола. Номера реакций соответствуют табл. 3 (E и q в ккал.).

Итак, мультиплетная теория приводит к следующей закономерности: при гидрогенизации производных фурана реакции по трудности своего протекания располагаются в определенный ряд, а именно по убывающим E' (табл. 3). Так, например, согласно найденному правилу, при гидрогенизации 1-(α-фурил)пентен-1-она-3

$$\text{(фурил)}-CH = CH - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - C_2H_5$$

над Ni должны последовательно образоваться: 1) 1-(α-фурил)пентанон-3; 2) 1-(α-фурил)пентанол-3; 3) 1-(α-тетрагидрофурил)пентанол-3; 4) 2-этил-1,6-диокса(4,4)спирононан

$$\text{(O, O, } C_2H_5\text{)}$$

5) н. нонан и 6) метан.

Проверка найденной закономерности на опытном материале произведена в табл. 4; в ней величина A, равная, например $A = 123{,}456$, означает, что в данном превращении реакции № 1,2,3 (табл. 3) уже прошли, а реакции № 4,5,6 — еще нет; превращение дошло до стадии 3,4. При этом каждая из реакций № 1,2,3 протекает легче, чем каждая из реакций № 4,5,6. Курсивом в табл. 4 напечатаны вторичные реакции, возможные благодаря завершению первичных: 1→*6*, 2→*5*; 3→*1*,*4* и *6*; 4→*5* и *6*. В A цифры по одну сторону от запятой не повторяются. Реакции, зависящие от непрошедших реакций, в A не указываются. Если в табл. 4 цифры в графе A идут в возрастающем порядке (или не убывают), то это значит, что найденное теоретическое правило верно. В табл. 4 включены известные случаи [61] превращений фурановых соединений при гидрировании над Ni (кроме немногих, содержащих группы —(CO)—O— и —N—).

Табл. 4 показывает, что теория превосходно согласуется с опытом,

Таблица 4

Последовательность реакций гидрогенизации фурановых соединений над Ni

Сопоставление опытных и теоретических данных

Обозначения: Ф — α-фурил-; ТГ—тетрагидро-; диоксаспиран-1,6-диоксаспиро(4,4)-нонан; NiC—Ni скелетный; NiK—Ni на кизельгуре

Исходное вещество	Образовавшееся вещество	A	Катализатор K	Т-ра в °С	Давление в атм.
Превращения, доходящие до стадии 1,2. Средняя температура 30°					
β-Ф-акролеин	3-Ф-пропаналь	1,236	NiC	23	100
Фурфурилиденацетон	1-Ф-бутанон-3	1,236	NiC	20	50
1-Ф-8-метилоктен-1-он-3	1-Ф-октанон-3	1,236	NiC	20	1
Фурфуральацетофуран	1,3-Ф-пропанон-3	1,236	NiC	50	100
Дифурфуральацетон	1,5-ди-Ф-пентанон-3 . .	1,236	NiC	20	1
Превращения, доходящие до стадии 1,3. Средняя температура 40°					
Винилфуран	Этилфуран	1,36	NiK	65	250
»	»	1,36	NiC	15	75
Превращения, доходящие до стадии 2,3. Средняя температура 85°					
Фурфурол	Фурфуриловый спирт	2,356	Ni	160	65
β-Ф-акролеин	3-Ф-пропанол-1	12,356	NiC	80	—
1-Ф-Гексадиен-1,3-он-5	1-Ф-гексанол-5	12,356	NiC	20	1
Превращения, доходящие до стадии 3,2*					
1-Ф-5-метилгексен-1-он-3	1-ТГФ-метилгексанон 3*	13,256	Ni	—	—
Фурфуралькамфора	ТГ-фурфурилкамфора*	13,256	Ni	—	—
Превращения, доходящие до стадии 3,4. Средняя температура 130°					
3-Ф-пропанол-1	3-ТГФ-пропанол-1	13,456	NiK	100	150
3-(2′-метил-5′-фурил)-пропанол-1	3-(2′-метил-5′-ТГ-фурил-пропанол-1	13,456	NiK	120	150
1-Ф-бутанол-3	1-ТГФ-бутанол-3	13,456	NiK	100	150
4-(2′-метил-5′-фурил)бутанол-2	4-(2′-метил-5′-ТГ-фурил) бутанол-2	13,456	NiK	120	128
1-Ф-пентанол-3	1-ТГФ-пентанол-3 . . .	13,456	NiK	120	96
1-Ф-гексанол-3	1-ТГФ-гексанол-3 . . .	13,456	NiK	120	120
1-Ф-гептанол-3	1-ТГФ-гептанол-3 . . .	13,456	NiK	120	99
1-Ф-октанол-3	2-ТГФ-октанол-3 . . .	13,456	NiK	120	150
1-Ф-7-метилоктанол-3	1-ТГФ-7-метилоктанол-3	13,456	NiK	120	103
1-Ф-3-фенилпропанол-3	1-ТГФ-3-фенилпропанол-3	13,456	NiK	125	142
1-Ф-5-фенилпентанол-3	1-ТГФ-фенилпентанол-3	13,456	NiK	120	142
1-Ф-2-метил-3-фенилпропанол-3	1-ТГФ-2-метил-3-фенилпропанол 3	13,456	NiK	140	110
3-Ф-пропаналь	3-ТГФ-пропанол-1 . . .	123,456	NiK	160	150
1,5-ди-Ф-пентанол-3	1,5-ди-ТГФ-пентанол-3	13,456	NiC	120	100
1-Ф-3-фенилпропандион-1,3	1-ТГФ-3-фенилпропандиол-1, 3	123,456	NiC	125	170
1-Ф-бутандион-1,3	1-ТГФ-бутандиол-1, 3				
β-Ф-акролеин	3-ТГФ-пропанол-1 . . .	123,456	NiC	160	150
Фурфурилиденбутаналь	2-Фурфурилбутанол-1	123,456	NiC	175	150
Фурфурилиденацетон	1-ТГФ-бутанол-3	123,456	Ni	125	100
Фурфуральацетофуран	1,3-ди-ТГФ-пропанол-1	123,456	NiC	130	115
Дифурфурилиденциклогексанон	Ди-ТГФ-фурфурилциклогексанол	123,456	NiC	175	150
1-Ф-Гексен-1-он-3	1-ТГФ-гексанол-3	123,456	NiC	200	70

Таблица 4 (продолжение)

Исходное вещество	Образовавшееся вещество	A	Катализатор K	Т-ра в °С	Давление в атм.
Превращения, доходящие до стадии 3,5. Средняя температура 130°					
Фуран	{ТГ-фуран бутиловый спирт	13,56	NiC	170	—
α-Метилфуран	α-Метил-ТГ-фуран	13,556	Ni	200	—
α-Этилфуран	α-Этил-ТГ-фуран	13,56	NiC	<110	70
α-н. Пропилфуран	α-н. Пропил-ТГ-фуран	13,56	NiC	<110	70
α-н. Амилфуран	α-н. Амил-ТГ-фуран	13,56	NiC	110	70
1-Ф-бутен-1	α-н. Бутил-ТГ-фуран	13,56	NiC	100	50
α-Бензилфуран	α-Бензил-ТГ-фуран	13,56	Ni	100	50
α, α-Диметилфуран	α, α-Диметил-ТГ-фуран	13,56	NiC	200	70
Фурфуриловый спирт	ТГФ-метанол	13,56	NiC	80	80
2-Ф-этанол-2	2-ТГФ-этанол-2	13,56	NiC	75	10
3-Ф-пропанол-3	3-ТГФ-пропанол-3	13,56	NiC	65	80
4-Ф-бутанол-4	4-ТГФ-бутанол-4	13,56	NiC	65	80
1-Ф-1-фенилметанол	1-ТГФ-1-фенилметанол	13,56	NiK	65	80
1-Ф-гексанол-5	1-ТГФ-гексанол-5	13,56	NiK	120	90
Диэтилацеталь фурфурола	Диацеталь ТГ-фурфурола	13,56	NiC	175	—
Фурфуролгликольацеталь	ТГ-фурфуролгликольацеталь	13,56	NiK	125	150
α, α-Фуроин	1, 2-ди-ТГФ-этандиол-1,2	123,56	NiC	150	150
5-(оксиметил) фурфурол	2,5-ди-(оксиметил) ТГ-фуран	123,56	NiK	160	70
Фурфурол	ТГФ-метанол	123,56	NiK	125	40
5-Ф-пентадиен-2,4-аль	5-ТГФ-пентанол-1	123,56	NiC	175	150
1-Ф-гексадиен-1,3-он-5	1-ТГФ-гексанол-5	123,56	NiC	175	150
1-Ф-гептадиен-1,3-он-5	2-ТГФ-гептанол-5	123,56	NiC	140	100
1,9-ди-Ф-новатетраен-1, 3, 6, 8-он-5	1,9-ди-ТГФ-нонанол-5	123,56	NiC	175	180
Превращения, доходящие до стадии 4,5. Средняя температура 130°					
3-Ф-пропанол-1	Диоксаспиран	134,56	NiK	100	150
1-Ф-бутанол-3	2-Метилдиоксаспиран	134,56	NiK	100	150
3-(2'-метил-5'-фурил)-пропанол-1	2-Метилдиоксаспиран	134,56	NiK	120	150
4-(2'-метил-5'-фурил)-бутанол-2	2,7-Диметилдиоксаспиран	134,56	NiK	120	140
1-Ф-пентанол-3	2-Этилдиоксаспиран	134,56	NiK	120	96
1-Ф-гексанол-3	2-н. Пропилдиоксаспиран	134,56	NiK	120	128
1-Ф-гептанол-3	2-н. Бутилдиоксаспиран	134,56	NiK	120	99
1-Ф-октанол-3	2-н. Амилдиоксаспиран	134,56	NiK	120	150
1-Ф-7-метилоктанол-3	2-Изогексилдиоксаспиран	134,56	NiK	120	103
1-Ф-3-фенилпропанол-3	2-Фенилдиоксаспиран	134,56	NiK	125	142
1-Ф-2-метил-3-фенилпропанол-3	2-Фенил-3-метилдиоксаспиран	134,56	NiK	140	110
1,5-ди-ф-пентанол-3	2-ТГФ-этилдиоксаспиран	134,56	NiC	120	105
3-Ф-пропаналь	Диоксаспиран	1234,56	NiK	160	150
β-Ф-акролеин	Диоксаспиран	1234,56	NiC	175	150
Фурфурилиденбутаналь	3-Этилдиоксаспиран	1234,56	NiC	175	150
Фурфурилиденацетон	2-Метилдиоксаспиран	1234,56	NiC	175	150
Превращения, доходящие до стадии 5,5. Средняя температура 190°					
ТГ-фуран	н- Бутиловый спирт	5,56	NiC	90	155
α-Метилфуран	Пентанол-2	135,56	NiC	200	—
Фурфурилиденацетофенон	1-ТГФ-3-фенилпропан	1235,56	NiC	140	135
α-Метил-ТГ-фуран	Пентанол-2	5,56	Ni	230	140
Диоксаспиран	3-ТГФ-пропанол-1	5,56	NiK	200	150

Таблица 4 (продолжение)

Исходное вещество	Образовавшееся вещество	A	Катализатор K	Т-ра в °C	Давление в атм.
Превращения, доходящие до стадии 5,6. Температура > 310°					
β-Ф-акролеин	н. Гептан	12345,6	$NiO+MoS_3$	310	100
β-Ф-акролеин	н. Гептан	12345,6	Ni	>300	100
1-Ф-этанол-1	н. Гептан	12345,6	$NiO+MoS_3$	340	100
Фуран	н. Бутан	135,6	Ni	>300	—
ТГ-фуран	н. Бутан	35,6	Ni	>300	—

более чем для 80 превращений. Исключения редки; в табл. 4 они отмечены звездочками.

Из табл. 4 видно, что во всех случаях, когда в молекуле имеется как фурановое, так и бензольное кольцо, первое из них гидрируется легче, в согласии с требованиями теории.

Из табл. 4 видно также, что, в согласии с теоретическими ожиданиями, температура проведения реакции в общем тем выше, чем выше номер реакции в табл. 3. Это тем более замечательно, что реакции гидрогенизации фурановых соединений проводились независимо друг от друга разными учеными, причем преследовались только препаративные цели. В согласии с теорией, над другими катализаторами последовательность другая [66, 67].

Нахождение закономерностей в области гидрогенизации производных фурана имеет большое практическое значение, так как эти процессы принадлежат к новому важному направлению в промышленном использовании отходов сельского хозяйства.

В заключение я хотел бы обратиться к собравшимся с призывом объединить усилия на решение особо важной проблемы научного подбора катализаторов. Настоящий доклад имел целью показать, что имеются основы для начала работы. Нужно помнить, что в дискуссиях судьей должен быть опыт и что общей целью работ является благо нашей Родины.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков, Катализ в производстве серной кислоты, Госхимиздат М., 1954.
2. P. H. Emmett, Catalysis, 1. Fundamental Principles, N. Y., 1954.
3. Advances in Catalysis, 6, N. Y., 1954.
4. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954.
5. J. chim. phys. biol. № 9—12 (1954).
6. Конференция по каталитическому гидрированию и окислению. Тезисы докладов, Алма-Ата, 1954.
7. Проблемы советской науки. Научные основы подбора катализаторов, М., 1954.
8. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН 95, 281 (1954).
9. Н. И. Шуйкин, В. А. Тулупов, ДАН 100, 731 (1955).
10. А. А. Пономарев, Докторская диссертация, МГУ, 1954.
11. Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева, ДАН 91, 569, 1349 (1953); Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 3, 491.
12. Д. В. Сокольский, Вестн. АН Каз. ССР № 8, 65 (1954).
13. М. Б. Турова-Поляк, Н. В. Данилова, Е. Г. Трещова, ЖОХ 24, 1558 (1954).

14. Р. Я. Левина, Вестн. Московского ун-та 12, 71 (1954).
15. Ю. К. Юрьев, ДАН 94, 265 (1954).
16. В. А. Масленникова, С. А. Султанов, ДАН УзССР, 3, 35 (1954).
17. Н. С. Козлов, Н. И. Панова, ЖОХ 24, 317 (1954).
18. К. В. Топчиева, Вестн. Московского ун-та, № 8, 107, (1954); К. В. Топчиева, А. П. Баллод, И. В. Пацевич, Н. Н. Ртищева, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 3, 458.
19. Oil a. gas. J. 27. III; 27.7, 19.8 (1953); Petroleum № 5 (1953).
20. Н. Д. Зелинский, Избр. труды, 2. Катализ, Изд. АН СССР, М., 1941.
21. M. Bodenstein, Ann. 440, 177 (1924).
22. П. Сабатье, Катализ в органической химии, Л., 1932.
23. E. K. Rideal, Chem. Ind. 335 (1943).
24. Г. К. Боресков, Проблемы кинетики и катализа 6, 404 (1949).
25. А. А. Баландин, Юбилейный сборник, посвящ. XXX-летию Великой Октябрьской Социалистической Революции. т. 1, Изд. АН СССР, 1947, стр. 637.
26. H. S. Taylor, J. Phys. Chem. 30, 145 (1926); Disc. Faraday Soc. 8, 9 (1950).
27. М. И. Темкин, ЖФХ 11, 169 (1938).
28. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, М., 1948.
29. Н. И. Кобозев, Уч. зап. МГУ, 86, 131 (1946).
30. С. З. Рогинский, ЖПХ 17, 1, 19 (1944).
31. С. З. Рогинский, Ф. Ф. Волькенштейн,. Труды Всес. совещ. по катализу, Киев, 1950, стр. 9.
32. М. И. Темкин, ЖФХ 11, 169 (1938).
33. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, И. Л., М., 1948.
34. А. А. Баландин, ДАН 97, 667 (1954).
35. B. M. W. Trapnell, Adv. in Catalysis, 3, 1 (1951).
36. I. H. Long, I. C. W. Frazer, F. Ott, J. Am. Chem. Soc. 56, 1101 (1934).
37. P. H. Emmett, N. Skau, J. Am. Chem. Soc., 65, 1029 (1943).
38. G. Rienäcker, S. Unger, Z. anorg. Chem. 274, 47 (1953).
39. А. М. Рубинштейн, Н. И. Шуйкин, Х. М. Миначев, ДАН 67, 287 (1948).
40. O. Beeck, Rev. Mod. Phys. 17, 79 (1945).
41. W. M. H. Sachtler, G. Dorgelo, W. van der Knaap, J. chim. phys. biol. 51, 491 (1954).
42. G. C. A. Schuit, N. H. de Boer, J. chim. phys. biol. 51, 482 (1954).
43. А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, ДАН 63, 109, 271 (1948); 64, 207, (1949).
44. C. Kemball, Adv. in Catal. 2, 233 (1950).
45. А. А. Баландин, ДАН 97, 449 (1954).
46. А. А. Баландин, ЖОХ 16, 793 (1946).
47. А. А. Баландин, ЖОХ, 42, 337 (1942).
48. А. А. Баландин, ЖОХ, 62, 703 (1930).
49. А. А. Баландин, В. В. Патрикеев, ЖОХ 11, 22 (1941).
50. А. А. Баландин, ЖФХ 14, 1160 (1940).
51. А. А. Баландин, ДАН 93, 55 (1953).
52. А. А. Баландин, ДАН 93, 273, 475 (1953).
53. В. Н. Кондратьев, Строение атомов и молекул, Изд. АН СССР, 1946, стр. 301.
54. А. А. Баландин, Усп. хим. 13, 365 (1944).
55. С. Беркман, Д. Морелли Г. Эглофф, Катализ в неорг. и орган. химии, 2. Гостоптехиздат, М. 1949, стр. 344.
56. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, ДАН 94, 49 (1954).
57. М. Б. Нейман, Б. А. Кузнецов, Ю. М. Шаповалов, ДАН 92, 611 (1953).
58. А. Х. Борк, ЖФХ 14, 1290 (1940).
59. R. C. Hansford, Adv. in Catalysis 4, 1 (1952).
60. D. A. Dowden, J. Chem. Soc. 1950, 242.
61. А. А. Баландин, А. А. Пономарев, ДАН 100, 917 (1955).
62. I. B. Conant, G. B. Kistiakowsky, Chem. Rev. 20, 181 (1937).
63. А. А. Пономарев, В. А. Афанасьев, Н. И. Курочкин, ЖОХ 23, 1426 (1953).
64. А. А. Пономарев, В. В. Зеленкова, Усп. хим. 20, 589 (1951).
65. H. A. Smith, I. F. Fusek, J. Am. Chem. Soc., 71, 451 (1949).
66. Ю. К. Юрьев, В. А. Тронова, М. Я. Кузнецова Е. Г. Новосадова, ЖОХ 17, 131 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

А. Д. ПЕТРОВ

СИНТЕЗ РАЗВЕТВЛЕННЫХ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЧЕРЕЗ β-АЛКЕНИЛГАЛОГЕНИДЫ

Доклад на общем собрании Отделения химическмх наук АН СССР 21 марта 1955 г.

Алкенилгалогениды с β-положением кратной связи по отношению к галоиду получили в течение последних 10—15 лет широкое использование в синтезе разветвленных спиртов и углеводородов, главным образом в связи с интенсивной разработкой Mg-органического синтеза в интересах проблемы получения модельных индивидуальных углеводородов топлив и масел.

Было установлено, что 2,2-диметилпентан лучше получать через 2,2-диметилпентен-4, который может быть синтезирован с выходом в 85%, считая на аллилбромид при приливании к последнему эфирного раствора магнийхлортретичного бутила [1], в то время как при конденсации третичного хлористого бутила с магнийбромпропилом, даже и в особых условиях (при нагревании до 80° или в присутствии $HgCl_2$), выход 2,2-диметилпентана не превышает 20% [2]. При приливании к аллилбромиду магнийгалоидтретичного амила выход 3,3-диметилгексена-5 составляет, как показали Либерман и Казанский [3], 34%, а при конденсации триптилхлорида с бромистым аллилом в условиях Яворского выход 2,2,3,3-тетраметилгексена-5 не превышает 4,5% [4]:

$$C{=}C{-}C{-}Br + Cl{\cdot}Mg{-}\underset{C}{\overset{C}{C}}{-}C \longrightarrow C{=}C{-}C{-}\underset{C}{\overset{C}{C}}{-}C, \quad \text{выход } 85\%. \qquad (1)$$

$$C{=}C{-}C{-}Br + Cl{-}\underset{C}{\overset{C}{C}}{-}\underset{C}{\overset{C}{C}}{-}C \longrightarrow C{=}C{-}C{-}\underset{C}{\overset{C}{C}}{-}\underset{C}{\overset{C}{C}}{-}C, \quad \text{выход } 4{,}5\%. \qquad (2)$$

$$C{=}C{-}C{-}Br + ClMg{-}\underset{C}{\overset{C}{C}}{-}C{-}C \longrightarrow C{=}C{-}C{-}\underset{C}{\overset{C}{C}}{-}C{-}C, \quad \text{выход } 34\%. \qquad (3)$$

Повышенная реакционноспособность β-галоидалкенов была широко использована Левиной с сотрудниками [5], которые конденсировали неспособный, вследствие своей структуры, к аллильной перегруппировке третичный гептенилбромид с различными магнийгалоидалкилами, с выходом 25—30% по схеме:

$$C{-}\underset{C}{C}{=}C{-}\underset{C}{\overset{C}{C}}{-}Br + RMgX \longrightarrow C{-}\underset{C}{C}{=}C{-}\underset{C}{\overset{C}{C}}{-}R, \qquad (4)$$

Петров, Коптев, Каплан [6] показали, что пространственные трудности конденсации разветвленного кетона с разветвленными галоидалкилами могут быть преодолены введением кратной связи вместо галоидалкила в другой компонент — кетон, но также в β-положение по отношению к функциональной группе — карбонилу. Так, например, третичнобутилмагнийхлорид, который не дает третичного спирта с метилизобутилкетоном, а лишь восстанавливает этот кетон, с окисью мезитила при 0° реагирует с образованием третичного спирта (и диолефина — продукта его дегидратации)

$$C-\underset{\underset{C}{|}}{C}=C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C+C-\overset{\overset{C}{|}}{\underset{\underset{C}{|}}{C}}-MgCl\longrightarrow C-\underset{\underset{C}{|}}{C}=C-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{C}{|}}{C}}-\overset{\overset{C}{|}}{\underset{\underset{C}{|}}{C}}-C. \qquad (5)$$

Возможность повышать выходы постановкой кратной связи в любой компонент реакции также резко расширяет перспективы синтеза разветвленных форм.

Так как алкенилгалогенидов аллильного типа, по строению своему неспособных претерпевать аллильную перегруппировку, сравнительно немного, то при использовании способных изомеризоваться алкенилгалогенидов пред нами нередко встают задачи подавления этой изомеризации или путем подбора соответственной структуры второго компонента или путем подбора условий конденсации.

Петров и Пономаренко [7] показали, что 3-хлор-2,4-диметилпентен-1 в ходе магнийорганического синтеза полностью изомеризуется в соответственный первичный хлорид при реакциях и с третичными и первичными магнийгалоидалкилами и при конденсации в присутствии магния с диизопропилкетоном

$$C-\overset{\overset{C}{|}}{\underset{\underset{C}{|}}{C}}-MgCl+C=\underset{\underset{C}{|}}{C}-\overset{\overset{Cl}{|}}{C}-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C\longrightarrow\left[Cl-C-\underset{\underset{C}{|}}{C}=C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C\right]\longrightarrow$$

$$\longrightarrow C-\overset{\overset{C}{|}}{\underset{\underset{C}{|}}{C}}-C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C. \qquad (6)$$

$$\underset{\underset{\underset{C\quad C}{\diagup\,\diagdown}}{C}}{\overset{\overset{\overset{C\quad C}{\diagdown\,\diagup}}{C}}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}=O+ClMg-C\begin{matrix}\diagup\overset{C\quad C}{\overset{\diagdown\!\!\diagdown\,\diagup}{C}}\\ \diagdown\underset{\diagup\atop C}{C}-C\end{matrix}\longrightarrow HO\cdot\underset{\underset{\underset{C\quad C}{\diagup\,\diagdown}}{C}}{\overset{\overset{\overset{C\quad C}{\diagdown\,\diagup}}{C}}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C-\underset{\underset{C}{|}}{C}=C-\underset{\underset{C}{|}}{C}-C. \qquad (7)$$

Однако аналогичный аллильный галогенид 3-хлор-2-метилбутен-1 с непредельными разветвленными кетонами (например окисью мезитила, метилизопропенилкетоном и др.), как было установлено в настоящем исследовании Петровым и Мелехиным, реагирует, повидимому, вследствие более высоких скоростей конденсации уже без изомеризации

$$C-\underset{\underset{C}{|}}{C}=\underset{\underset{C}{|}}{C}-CO-C+Mg+Cl-\underset{\underset{C}{|}}{C}-\underset{\underset{C}{|}}{C}=C\longrightarrow C-\underset{\underset{C}{|}}{C}=\underset{\underset{C}{|}}{C}-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{C}{|}}{C}}-\underset{\underset{C}{|}}{C}-\underset{\underset{C}{|}}{C}=C. \qquad (8)$$

Петровым, Молехиным и Сущинским [8] было показано, что при конденсации двух молекул 3-хлор-2-метилбутена-1 при помощи магния происходит аллильная перегруппировка одной молекулы хлорида и образуется 2,3-триметилгептадиен-1,5

$$2C=\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-Cl+Mg\longrightarrow MgCl_2+C=\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-C-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}=C-C. \qquad (9)$$

При конденсации этого же галоидалкенила под действием натрия указанная изомеризация занимала подчиненное место и главным продуктом реакции оказался 2,3,4,5-тетраметилгексадиен-1,5

$$2C=\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-Cl+2Na\longrightarrow 2NaCl+C=\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}=C. \qquad (10)$$

При конденсации 3-хлор-2-метилбутена-1 в присутствии калия, имеющего более щелочной характер, чем натрий, и стимулирующего еще более быстрое протекание реакции и при более низких температурах, изомеризация проходила уже в весьма небольшой степени. Таким образом, не только в подборе структур карбонильных соединений и галогенидов, но и в подборе условий конденсации намечаются пути преодоления аллильных перегруппировок β-галоидалкенилов, что также обещает значительно расширить возможности синтеза разветвленных углеводородов. Приведем еще один пример влияния условий конденсации на характер получающихся продуктов. Как недавно было показано Петровым и Шебановой [9], конденсация дихлоргидрина пинакона из метилэтилкетона с магнийхлораллилом при комнатной температуре привела к конденсации лишь с одной молекулой аллилгалогенида, при одновременном отрыве молекулы HX:

$$C-C-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}}}}-C-C+2ClMg-C-C=C\longrightarrow C-C-\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle \underset{\displaystyle C}{\|}}{\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}}}{\underset{|}{\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}}}}-\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}}=C-C+HX. \qquad (11)$$

Проведенной в настоящем исследовании конденсацией при —10° удалось получить, наряду с углеводородом состава C_{11}, с выходом $\sim 15\%$, также и желаемый тетрадекадиен; его гидрированием был получен 4,5-диметил-4,5-диэтилоктан.

Выше было отмечено, что при конденсации с кетонами, имеющими кратную связь в β-положении к карбонилу (т. е. характеризующимися π,π-сопряжением), даже аллилгалогениды, способные претерпевать аллильную перегруппировку, таковой уже не показывают, очевидно, вследствие особенно высоких скоростей реакции в этом случае, т. е. когда сопряженные системы находятся в обеих компонентах реакции.

Недавно, преследуя задачу отыскания таких β-алкенилгалогенидов, которые бы не претерпевали аллильной перегруппировки (вследствие тех или иных стерических или электронных влияний) в реакциях конденсации не только с галоидалкенилами, но и с галоидалкилами, Петров и Лаврищева [10] сделали нижеследующее наблюдение. Оказалось, что третичный спирт, синтезируемый из пинаколина и $BrMgC-C=C$,

дает активный галогенид с двойной связью в β-положении, который реагирует с RMgX (где R может быть и аллилом и пропилом), не претерпевая аллильной перегруппировки. Указанная особенность данного галогенида, отличающая его и от такого галогенида, как, например, галогениды (бромид и хлорид) диметилаллилкарбинола (при образовании которых не происходит передвижения двойной связи из аллильного положения в пропенильное, вследствие чего эти галогениды и неактивны) и от других третичных галогенидов с аллильными радикалами, претерпевающих при своем образовании аллильную перегруппировку, позволила использовать этот галогенид (4-хлор-4,5,5-триметилгексен-2) в синтезе углеводородов с двумя рядом стоящими углеродами

$$\begin{array}{ccccccccccccc} & C & & C & & & & C & & C & & & \\ & | & & | & & & & | & & | & & & \\ C- & C & - & C\cdot X & + Mg + X-C-C=C \longrightarrow & & C- & C & - & C & -C-C=C, & \text{выход } 30\%. & (12) \\ & | & & | & & & & | & & | & & & \\ & C & & C & & & & C & & C & & & \\ & & & \| & & & & & & \| & & & \\ & & & C & & & & & & C & & & \\ & & & | & & & & & & | & & & \\ & & & C & & & & & & C & & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccccccccc} & C & & C & & & & C & & C & & & \\ & | & & | & & & & | & & | & & & \\ C- & C & - & C & -X + Mg + X-C-C-C \longrightarrow & & C- & C & - & C & -C-C-C, & \text{выход } 20\%. & (13) \\ & | & & | & & & & | & & | & & & \\ & C & & C & & & & C & & C & & & \\ & & & \| & & & & & & \| & & & \\ & & & C & & & & & & C & & & \\ & & & | & & & & & & | & & & \\ & & & C & & & & & & C & & & \end{array}$$

Достигнутые здесь высокие выходы [по сравнению с получаемыми при конденсации аллилгалогенида с триптилхлоридом (2)] мы вначале приписали лишь $\sigma - \pi$-сопряжению в первом случае в обеих компонентах и во втором — в одном. Продолжая это исследование, Петров и Сущинский заменили в третичном галогениде аллил на металлил, но это вынудило проводить гидрирование непредельного третичного спирта перед получением из него гидрохлорида. Были проведены реакции (14) и (15) и выяснилось, что и предельные, но асимметричные, третичные хлориды триптильного типа дают выходы продуктов конденсации, мало отличающиеся от тех, которые дают β-галоидалкены этого структурного типа

$$\begin{array}{cccccc} & C & & C & & \\ & | & & | & & \\ C- & C & - & C & -Cl + Mg + Cl-C- & \underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}} =C \longrightarrow \\ & | & & | & & \\ & C & & C & & \\ & & & | & & \\ & & & C & -C & \\ & & & | & & \\ & & & C & & \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccccc} & & C & & C & & & \\ & & | & & | & & & \\ \longrightarrow & C- & C & - & C & -C- & \underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}} =C, & \text{выход } 36\%. \qquad (14) \\ & & | & & | & & & \\ & & C & & C & & & \\ & & & & | & & & \\ & & & & C & -C & & \\ & & & & | & & & \\ & & & & C & & & \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccl}
 & & C & & C & & \\
 & & | & & | & & \\
C & - & C & - & C & - & Cl - Mg + Cl - C - C = C \longrightarrow \\
 & & | & & | & & \\
 & & C & & C & & \\
 & & & & | & & \\
 & & & & C & - & C \\
 & & & & | & & \\
 & & & & C & &
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccccccccccl}
 & & & & & & & C & & & & & & & \\
 & & & & & & & | & & & & & & & \\
\longrightarrow C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & = & C, & & \text{выход } 25\%. \qquad (15) \\
 & & | & & & & & | & & & & & & & \\
 & & C & & C & - & C & - & C & & & & & & \\
 & & & & & & | & & & & & & & & \\
 & & & & & & C & & & & & & & &
\end{array}$$

Несколько меньшие выходы были получены при замене в третичном [г]алогениде радикала изобутила на пропил и особенно на этил [реак[ц]ии (16) и (17)]:

$$\begin{array}{cccccccccccl}
 & & C & & C & & & & & & & \\
 & & | & & | & & & & & & & \\
C & - & C & - & C & - & Cl + Mg + Cl - C & - & C & = & C & \longrightarrow \\
 & & | & & | & & & & | & & & \\
 & & C & & C & & & & C & & & \\
 & & & & | & & & & & & & \\
 & & & & C & & & & & & & \\
 & & & & | & & & & & & & \\
 & & & & C & & & & & & &
\end{array}$$

$$\begin{array}{cccccccccccccl}
 & & & & & & & C & & & & & & \\
 & & & & & & & | & & & & & & \\
\longrightarrow C & = & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & \text{ выход, } 20\%. \qquad (16) \\
 & & | & & & & | & & & & & & & \\
 & & C & & C & - & C & - & C & & & & & \\
 & & & & & & | & & & & & & & \\
 & & & & & & C & & & & & & &
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccl}
 & & C & & C & & \\
 & & | & & | & & \\
[C] & - & C & - & C & - & Cl + Mg + Cl - C - C = C \longrightarrow \\
 & & | & & | & & \\
 & & C & & C & & \\
 & & & & | & & \\
 & & & & C & &
\end{array}
\begin{array}{ccccccl}
 & & C & & C & & \\
 & & | & & | & & \\
C & - & C & - & C & - & C - C = C, \text{ выход } 8\%. \ (17) \\
 & & | & & | & & \\
 & & C & & C & & \\
 & & & & | & & \\
 & & & & C & &
\end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccccccc}
 & & C & & C & & & & & & \\
 & & | & & | & & & & & & \\
[C] & - & C & - & C & - & Cl + Mg + Cl - C & - & C & = & C \longrightarrow \\
 & & | & & | & & & & | & & \\
 & & C & & C & & & & C & &
\end{array}
\begin{array}{cccccccccccl}
 & & C & & C & & & & & & & \\
 & & | & & | & & & & & & & \\
C & - & C & - & C & - & C & - & C & = & C, & \text{ выход } 6\%. \ (18) \\
 & & | & & | & & & & | & & & \\
 & & C & & C & & & & C & & &
\end{array}$$

Вместе с тем выяснилось, что конденсация с изобутенилхлоридом [(]вместо аллилхлорида) повышает выходы, но относительно не намного. [П]овышение выходов продуктов конденсации с хлористым аллилом (и мет[а]ллилом) аналогично построенных галогенидов в случае замены ради[к]ала метила (стоящего у центрального углерода, связанного с галоидом) [н]а этил, пропил, изобутил, повидимому, объясняется индуктивным [э]ффектом на связь углерод-галоид, который, как известно [11], растет [в] ряду:

$$\begin{array}{l}
CH_3 - < - CH_2 - CH_3 < - CH_2 - CH_2 - CH_3 < - CH_2 - \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} - CH_3 < - C(CH_3)_3.
\end{array}$$

Интересно также отметить, что реакция (19) прошла с выходом в 6%, [к]огда как гексаметилэтан образуется

$$2C-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-C-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}}}}-Cl+Mg \longrightarrow MgCl_2 + \underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-C-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}}}}-C-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}-C \quad (1$$

в этих условиях с выходом лишь в 3%, а октаметилгексан совершенн не образуется.

Возможно, что причиной высоких выходов в реакциях (14), (15), (1 и (19), помимо индуктивного эффекта, является также σ — σ-сопряже ние, но для доказательства наличия этого влияния нужны еще допол нительные исследования. Однако уже и сейчас мы можем отметит наличие параллелизма между реакционноспособностью кетонов (высокой -

при наличии в α-положении свободной метиленовой группы $-\overset{\displaystyle O}{\overset{|}{\underset{+}{C}}}-CH_2-$

и низкой — в случае замещения этих водородов $-\overset{\displaystyle O}{\overset{|}{C}}-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}}}}-$, ликвидиру

ющего оттяжку электронов) и изученных галоидалкилов $Cl-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-$

и $Cl-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{\overset{\displaystyle C}{\overset{|}{C}}}}-$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,3,4,5,6-Пентаметилгептан. Из 108 г хлористого ацетила и 98 триметилэтилена было получено по способу Кондакова [12] 72 г 2,3-ди метилпентен-2-она-4 (т. кип. 146—147°, n_D^{20} 1,4472; d_4^{20} 0,8678.) Зате к 50 г магния в 300 мл эфира при перемешивании была добавлена п схеме Яворского смесь 94 г 3-хлор-2-метилбутена-1 и 72 г 2,3-диметил пентен-2-она-4, растворенная в 300 мл эфира. Продукты реакции пер мешивались без подогревания в течение 70 час., после чего они был разложены раствором NH_4Cl и льдом. После отгонки эфира под атмосферны давлением и декадиеновой фракции до 65° (7 мм) было получено 56 фракции (выход 48%) с т. кип. 76—77° (7 мм); n_D^{20} 1,4710; d_4^{20} 0,883 отвечающей продукту реакции — третичному спирту 2,3,4,5,6-пентаметил гептадиен-1,5-олу-4 (или в случае изомеризации аллильного галогени да — 2,3,4,6-тетраметилоктадиен-2,6-олу-4).

15 г спирта было окислено 2%-ным раствором $KMnO_4$. В нейтрал ных продуктах окисления были идентифицированы ацетон (2,4-динитр фенилгидразон ацетона депрессии не дал) и диацетил (2,4-динитрофе нилгидразон с т. пл. 314—315°). В упаренном растворе солей был найдена лишь муравьиная кислота (уксусной не обнаружено), котора была количественно определена каломельным методом (1,1633 г). Та как и при окислении изомерного 2,3,4,6-тетраметилоктадиена-2,6-ола- должны были бы получиться: ацетон, диацетил и уксусная кислота, т об отсутствии этого спирта, а следовательно, и аллильной перегрупп ровки, приходилось судить лишь по данным исследования кислой фра ции. Хорошо, что дополнительные доказательства отсутствия этого спирт а следовательно, и аллильной перегруппировки, при конденсации аллил ного галогенида с непредельным кетоном, удалось получить в процес дальнейшего исследования.

40 г 2,3,4,5,6-пентаметилгептадиен-1,5-ола-4 кипятились в течение 30 час. с 69 г уксусного ангидрида и 27 г ацетата натрия. Получено 15,3 г фракции с т. кип. 55—56° (7 мм); n_D^{20} 1,4650; d_4^{20} 0,8118, отвечающей триолефину 2,3,4,5,6-пентаметилгептатриену-1,3,5 и 10,2 г неизмененного спирта. 15 г полученного спирта были подвергнуты гидрированию в растворе метилового спирта при 169° и давлении 120 атм над никелем Ренея. Продукт гидрирования имел следующие свойства: т. кип. 60—68° (10 мм); n_D^{20} 1,4418; d_4^{20} 0,7862; легко обесцвечивал бромную воду. Наличие в продукте гидрирования одной двойной связи было подтверждено также спектром комбинационного рассеяния света и результатами элементарного анализа.

Найдено %: C 85,25; H 14,69
$C_{12}H_{24}$. Вычислено %: C 85,63; H 14,37
$C_{12}H_{26}$. Вычислено %: C 84,61; H 15,39

Учитывая, что тетразамещенные этилены гидрируются значительно труднее, нежели дизамещенные, а также, что трудности гидрирования возрастают с передвижением кратной связи к центру молекулы, мы предположили, что полученный гидрюр имеет строение: 2,3,4,5,6-пентаметилгептена-3 (I) с подмесью 2,3,4,6-тетраметилоктена-2 (II), но лишь в том случае, если имела место хотя бы частичная аллильная перегруппировка

```
C — C — C = C — C — C — C. (I)        C — C = C — C — C — C — C — C. (II)
    |   |   |   |   |                     |   |   |       |
    C   C   C   C   C                     C   C   C       C
```

Для установления строения олефина он был подвергнут окислению $KMnO_4$. Окисление проходило с трудом и на холоду; углеводород не окислялся даже 6%-ным раствором $KMnO_4$. Углеводород был окислен кипячением при 100° в течение 10 дней. Из 4,7 г углеводорода были получены следующие нейтральные продукты окисления (кислых продуктов окисления не обнаружено):

Фр. I, т. кип. 77—98°; 0,2 г; n_D^{20} 1,3881
Фр. II, т. кип. 120—130°; 0,2 г; n_D^{20} 1,4134
Фр. III, т. кип, 62—65° (10 мм); 1,4 г; n_D^{20} 1,4412

Фракция I дала осадок с 2,4-динитрофенилгидразоном с т. пл. 116—117° (после четырех перекристаллизаций), проба смешения с 2,4-динитрофенилгидразоном метилизопропилкетона депрессии не дала. Фракция II дала 2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 101—102°. Как известно из литературных данных [13], эту температуру плавления имеет 2,4-динитрофенилгидразон 2,3-диметилпентанона-4. Отсутствие в продуктах окисления ацетона и кетона состава C_9 служит доказательством отсутствия в исследованном олефине подмеси олефина (II). Фракция III оказалась неокислившимся олефином. Над более активным катализатором, нежели никель, над палладием на силикагеле при 124 атм. и темп. 163° указанный олефин удалось перевести в парафиновый углеводород 2,3,4,5,6-пентаметилгептан с т. кип. 64—66° (11 мм); n_D^{20} 1,4392; d_4^{20} 0,7838; температура застывания $<$ —80° (стекло).

4,5-Диметил-4,5-диэтилоктан. 100 г 3,4-диметил-3,4-дихлоргексана и 152 г хлористого аллила в растворе эфира были прилиты по каплям к 48 г магния. Сначала смесь небольших количеств хлоридов была нагрета до кипения эфира, но когда реакция началась, то водяная баня была заменена ацетоновой, в которой поддерживалась температура —20° во все время приливания реакционной смеси. После разложения про-

дукта реакции и отгонки эфира фракционировкой были выделены две фракции:

Фр. I, т. кип. 178—180° (760 мм); выход 38%; n_D^{20} 1,4560; d_4^{20} 0,802

Фр. II, т. кип. 210—215° (760 мм); выход 10% n_D^{20} 1,4620; d_4^{20} 0,818

При окислении 1%-ным $KMnO_4$ фракции II были получены лишь кислые продукты окисления. Среди последних идентифицированы: муравьиная кислота и дробным осаждением $AgNO_3$ кислота с содержанием в серебряной соли 31,82% Ag. Для кислотоокиси $C_{13}H_{22}O_3Ag$ процент Ag 32,2. Последняя образовалась, очевидно, в результате окисления по схеме:

```
              C   C                               C   C
              |   |                               |   |
C = C — C — C — C — C — C = C → C — C — C — C — C — C — COOH.
              |   |                \  /           |   |
              C   C                 O             C   C
              |   |                               |   |
              C   C                               C   C
```

Фракция с т. кип. 210—215° была подвергнута гидрированию над никелем Ренея при 190° и 200 атм. Гидрюр имел т. кип. 216—218°, температура застывания ниже —80°; n_D^{20} 1,4440; d_4^{20} 0,798.

2,4,6-Триметил-4-третичнобутилгептан. Было взято: 73 г магния, 100,3 г пинаколина, 135 г изобутенилхлорида. Реакция проводилась по методике Яворского. Получено 142 г 2,2,3,5-тетраметилгексен-4-ола-3 с т. кип. 46° (4 мм); n_D^{20} 1,4502; d_4^{20} 0,8514. Уитмор [14], ранее получивший спирт этого строения, но по иному пути (взаимодействием окиси мезитила с магнийхлортретичным бутилом) и с значительно меньшими выходами, указывает для него близкие физические свойства. Строение спирта, оказавшегося, вследствие передвижки кратной связи, метилтретичнобутилизокротилкарбинолом было доказано окислением, при котором были идентифицированы: ацетон и кристаллическая оксикислота

```
    C   OH
    |   |
C — C — C — COOH
    |   |
    C   C
```

с т. пл. 141°, ранее описанная Петровым и Лаврищевой [10]. Проба смешения с ранее синтезированной кислотой не показала депрессии. При попытке провести гидрохлорирование этого непредельного спирта был получен дихлорид $C_{10}H_{20}Cl_2$. Тогда непредельный спирт был подвергнут гидрированию. Гидрюр спирта имел следующие свойства: т. кип. 84,6—84,8° (25 мм): n_D^{20} 1,4368; d_4^{20} 0,8393. Гидрохлорирование 2,2,3,5-тетраметилгексанола-3 проводилось пропусканием газообразного HCl при 0°. Температура кипения хлорида 72,6—73,5° (28 мм); n_D^{20} 1,4455; d_4^{20} 1,8778. Конденсация этого хлорида с хлористым изобутенилом проводилась по схеме Яворского. Продукт конденсации имел следующие свойства: т. кип. 92,5° (12 мм); n_D^{20} 1.4584; d_4^{20} 0,8163; его гидрюр имел d_4^{20} 0,7995; температура застывания — 86°.

2,2,3-Триметил-3-этилгексан. В реакцию было взято 28 г магния, 500 мл абсолютного эфира, 76,6 г хлористого аллила и 124,2 г 3-хлор-3,4,4-триметилпентана [4]. Реакция проводилась по методике Яворского, смесь хлоридов приливалась в течении 6 час. Затем содержимое колбы нагревалось в течениии 36 час., после чего оно было разложено 5%-ной HCl. После отгонки эфира продукт разгонялся на колонке над натрием. Получено 11 г 4,5,5-триметил-4-этилгексена-1 (выход 9%); т. кип. 59° (12 мм), n_D^{20} 1,4403; d_4^{20} 0,7834. Олефин гидрировался над Ni_2-Ренея при 140° и начальном давлении 130 атм. Гидрюр, перегнанный на колонке,

имел следующие свойства: т. кип. 176,5° (739 мм); n_D^{20} 1,4386; d_4^{20} 0.7783; температура застывания —110° (стекло).

2,4,4,5,5,7-Гексаметилоктан. По методу Коновалова [15] был получен 2,4-диметилпентанол-2. Затем впервые был синтезирован его гидрохлорид пропусканием газообразного HCl при 0°. Выход 70%, т. кип. 52° (46 мм); n_D^{20} 1,4180; d_D^{20} 0,8601.

Найдено %: Cl 26,72
$C_1H_{15}Cl$. Вычислено %: Cl 26,33

В реакцию было взято 11 г магния, 500 мл абсолютного эфира и 125,9 г 2-хлор-2,4-диметилпентана. Реакция была начата приливанием 2 мл бромистого этила, после чего в течение 6 час. приливался раствор хлорида в эфире. По окончании приливания содержимое колбы при кипении эфира нагревалось в течение 32 час. По отгонке эфира и 2,4-диметилпентена-1 остаток был разогнан над натрием на колонке в 6 теоретических тарелок. Получено 5,2 г (6% от теорет.) 2,4,4,5,5,7-гексаметилоктана с т. кип. 216° (743 мм); n_D^{20} 1,4408; d_4^{20} 0,7902; температура застывания +2° (кристаллы).

Ю. П. Егоровым был снят спектр К.Р.С. углеводорода, в котором были обнаружены интенсивные линии: 697, 936, 1210 и 1236 см$^{-1}$. Эти линии (с учетом расчетов Степанова [16] и опытных данных для углеводородов состава C_{10}—C_{12} с четвертичными углеродами на периферии и в центре) следует признать характеризующими наличие двух четвертичных углеводородов в центре молекулы. В спектре были найдены также частоты: 823, 960, 1173 см$^{-1}$, характеризующие простое разветвление на краю цепи.

Интересно отметить, что, как показала Левина [17], получить вышеуказанную структуру (но в виде диолефинового углеводорода) конденсацией под действием магния двух молекул гидробромида 2,4-диметилпентадиена-1,3 не удается. Происходит количественное дегидробромирование в 2,4-диметилпентадиен, образующий димер состава $C_{14}H_{24}$.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что использование в Mg-органическом синтезе галогенидов или кетонов с двойной связью в β-положении к функциональной группе дает более высокие выходы по сравнению с предельными галогенидами или кетонами, а также позволяет проводить синтез таких высокоразветвленных форм, которые уже не получаются в случае предельных компонентов синтеза вовсе.

2. Аллильного типа галогениды, способные претерпевать аллильную перегруппировку при конденсации с предельными кетонами, не претерпевают этой перегруппировки при конденсации с непредельными кетонами с кратной связью в β-положении к карбонилу (т. е. в том случае, когда сопряженные системы связей имеются в обоих компонентах).

3. В то время как конденсация аллил- и металлилгалогенидов с симметричным предельным третичным галогенидом с двумя рядом стоящими четвертичными углеродами (галоидгидрином пентаметилэтола или триптилгалогенидом) проходит с малыми выходами; этого же типа, но более высокомолекулярные и асимметрирные галогениды, у которых один из радикалов метилов (стоящих у углерода, связанного с галоидом) заменен на пропил или изобутил, конденсируются уже с высокими выходами.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Fr. Whitmore, A. Homeyer, J. Am. Chem. Soc. **55**, 4555 (1933).
2. G. Edgar, G. Galingaert, R. Marker, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1483 (1929).
3. А. Л. Либерман, Б. А. Казанский, ДАН **40**, 402 (1943).
4. А. П. Мещеряков, Е. И. Эрзютова, А. Д. Петров, ДАН **85**, 111 (1952).
5. Р. Я. Левина, С. А. Егорова, ЖОХ **16**, 821 (1946); Р. Я. Левина, А. А. Файнзильберг, Н. П. Шушерина, ЖОХ **20**, 868 (1950).
6. А. Д. Петров, В. И. Коптев, Е. П. Каплан, Изв. АН СССР, ОХН **1944**, № 2—3, 153.
7. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, ДАН **74**, 739 (1950).
8. А. Д. Петров, В. М. Мелехин, В. Л. Сущинский, ДАН **89**, 487 (1953).
9. А. Д. Петров, М. П. Шебанова, ДАН **84**, 721 (1952).
10. А. Д. Петров, Л. Н. Лаврищева, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, № 4, 733.
11. H. Gilman, Organic chemistry on advanced Traetise 11, 1875.
12. И. Л. Кондаков, ЖРФХО **26**, 5 (1894).
13. Л. И. Анцус, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, № 6, 599.
14. F. Whitmore, D. Goldsmith, N. Cook, J. Am. Chem. Soc. **72**, 53 (1950).
15. М. Коновалов, ЖРХО **37**, 910 (1905).
16. Б. И. Степанов, ЖФХ **20**, 917 (1946).
17. Р. Я. Левина, Синтез и контактные превращения непредельных углеводородов, изд. МГУ, 1949, стр. 204.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Н. К. КОЧЕТКОВ, М. И. РЫБИНСКАЯ
и Э. В. УГЛОВА

НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ АЛКИЛ-β-ФЕНОКСИВИНИЛКЕТОНОВ

Алкил-β-феноксивинилкетоны, полученные недавно в нашей лаборатории взаимодействием алкил-β-хлорвинилкетонов с фенолами (1), до сих пор остаются мало изученными соединениями. Интересна легкая обменоспособность в них феноксигруппы, которая отщепляется под действием кислых агентов, а также в результате образования из β-феноксивинилкетонов гетероциклических систем [1]. Кроме того, была изучена своеобразная перегруппировка β-феноксивинилкетонов в пирилиевые соли, напоминающая перегруппировку Фриза [2].

Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению химического поведения алкил-β-феноксивинилкетонов. Казалось интересным сравнить реакционную способность этих веществ, с одной стороны, с таковой у β-диалкиламиновинилкетонов, изученных недавно одним из нас [3], с другой стороны, — у β-хлорвинилкетонов. Следовало ожидать, что в отношении активности двойной связи и карбонильной группы β-феноксивинилкетоны должны занять среднее место между этими двумя классами соединений. Сопряжение свободной электронной пары гетероатома с двойной связью и карбонильной группой, которому и обязана как раз дезактивация в аминовинилкетонах [3] $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH=CH-\ddot{N}R'_2$, должна, очевидно, значительно меньше сказываться в том случае, когда место азота (в аминовинилкетонах) занимает кислород феноксигруппы. Вместе с тем в случае феноксивинилкетонов это сопряжение должно проявляться все же в большей мере, чем в β-хлорвинилкетонах.

В связи со сказанным можно было предположить, что у β-феноксивинилкетонов карбонильная группа и, особенно, двойная связь должны проявлять пониженную реакционноспособность сравнительно с β-хлорвинилкетонами, хотя эта дезактивация должна быть менее заметной, чем у β-диалкиламиновинилкетонов. Полученные в работе данные подтверждают это.

Вначале нами было изучено каталитическое гидрирование алкил-β-феноксивинилкетонов при комнатной температуре и нормальном давлении с целью сравнения их в этой реакции с аминовинилкетонами, которые оказались неспособными к нормальному гидрированию [3]. Гидрирование алкил-β-феноксивинилкетонов, исследованное на примере метил- и пропил-β-феноксивинилкетона, идет различно в зависимости от природы катализатора. Над палладием, осажденным на сульфате бария, реакция проходит нормально, и с высоким выходом образуется соответствующий алкил-β-феноксиэтилкетон, хотя необходимо отметить, что процесс идет очень медленно и даже гидрирование очень небольших количеств вещества заканчивается только через 6—7 час. Напротив, гид-

рирование над платиновым катализатором (по Адамсу) не дает ожидаемого продукта реакции; вместо этого наступает гидрогенолиз связи кислород — углерод, и из реакционной смеси удается выделить только фенол и соответствующий предельный кетон

$$\underset{\|\atop O}{R - CCH_2CH_2OC_6H_5} \xleftarrow[Pd/BaSO_4]{H} \underset{\|\atop O}{RC} - CH = CHOC_6H_5 \xrightarrow[Pt]{H_2} \underset{\|\atop O}{RCCH_2CH_3} + C_6H_5OH$$

$$R = CH_3, C_3H_7$$

Таким образом, гидрирование алкил-β-феноксивинилкетонов представляет собой пример реакции, когда такие близкие по характеру катализаторы, как платина и палладий, дают совершенно различные результаты. Полученные данные свидетельствуют также о том, что двойная связь в алкил-β-феноксивинилкетонах действительно дезактивирована (медленное гидрирование на палладии, гидрогенолиз на платине); однако эта дезактивация не так заметна, как в аминовинилкетонах, так как в отличие от последних феноксипроизводные все же способны к нормальному гидрированию.

Особенно характерным с этой точки зрения оказалось изученное поведение алкил-β-феноксивинилкетонов в реакции диенового синтеза. Известно, что β-хлорвинилкетоны являются активными диенофилами [4,5], тогда как β-диалкиламиновинилкетоны из-за полной дезактивации своей двойной связи вовсе не вступают в конденсацию с диенами [3]. Оказалось, что конденсация метил- и пропил-β-феноксивинилкетонов с циклопентадиеном, выбранным в качестве одного из самых активных диенов, не идет ни при комнатной температуре, ни при нагревании до 100° в течение нескольких часов, что резко отличает феноксивинилкетоны от хлорвинилкетонов, которые реагируют с циклопентадиеном уже на холоду [4] и образуют аддукты с высокими выходами. Однако в жестких условиях, при нагревании до 145—155° в течение 15—16 час., наступает нормальная диеновая конденсация и образуются соответствующие феноксипроизводные бицикло(1,2,2)гептена-5:

$$C_5H_6\ (CH_2) + \underset{CH-OC_6H_5}{\overset{CH-COR}{\|}} \longrightarrow \text{бицикло}(CH_2)\text{-}COR,\ OC_6H_5$$

$$R = CH_3, C_3H_7$$

Нужно, впрочем, отметить, что и в этих жестких условиях продукты конденсации образуются с умеренными выходами (30—50%). Структура полученных соединений подтверждена наличием в них кратной связи, карбонильной группы (по образованию динитрофенилгидразона) и положительной иодоформенной пробой.

Для 2-ацетил-3-феноксибицикло(1,2,2)гептена-5 был приведен также встречный синтез, исходя из полученного ранее 2-ацетил-3-хлорбицикло(1,2,2)гептена-5 [4]. Как было установлено одним из нас и Карпейским [6], атом хлора в этом соединении способен легко заменяться на другие нуклеофильные группировки. Действительно, при обработке 2-ацетил-3-хлорбицикло(1,2,2)гептена-5 фенолятом натрия в расплавленном феноле или фенолом в воднощелочной среде с высоким выходом образуется феноксипроизводное, идентичное с веществом, полученным при прямой конденсации циклопентадиена с метил-β-феноксивинилкетоном

$$\text{бицикло}(CH_2)\text{-}COCH_3,\ Cl + C_6H_5OH \longrightarrow \text{бицикло}(CH_2)\text{-}COCH_3,\ OC_6H_5$$

Результаты, полученные при реакции хлорида ряда бициклогептена с фенолом, интересны тем, что окончательно подтверждают высказанное ранее предположение [6], согласно которому замена хлора в этом соединении проходит без вагнеровской перегруппировки углеродного скелета.

Возвращаясь к диеновой конденсации β-феноксивинилкетонов, следует заключить, что полученные результаты особенно отчетливо свидетельствуют о том среднем месте, которое занимает по своей активности двойная связь феноксивинилкетонов в ряду хлорвинилкетоны — феноксивинилкетоны — аминовинилкетоны.

Для выяснения вопроса о характере карбонильной группы в алкил-β-феноксивинилкетонах интересно было проследить поведение этих соединений в реакции с магнийорганическими соединениями. Исследование показало, что реакции этого типа идут довольно сложно, и в этом сообщении описывается только реакция метил-β-феноксивинилкетона с метилмагнийбромидом. При проведении реакции в обычных условиях, т. е. при добавлении метил-β-феноксивинилкетона к эквимолекулярному количеству магнийорганического соединения, из реакционной смеси удалось выделить с суммарным выходом ~20% два вещества. Одно из них оказалось непредельным спиртом —2-метилпентен-3-олом-2, другое — продуктом дегидратации этого спирта —2-метилпентадиеном-1,3. Строение последнего, помимо совпадения констант, доказано получением известного ранее аддукта с малеиновым ангидридом. Строение спирта подтверждено тем, что при дегидратации его в присутствии небольших количеств серной кислоты получен тот же 2-метилпентадиен-1,3. Выход спирта и диена повышается при употреблении избытка магнийорганического соединения и достигает 40% при введении в реакцию двукратного его количества; при этом относительное содержание диена в смеси также возрастает [7]. Те же результаты были получены и при проведении реакции в других условиях — при глубоком охлаждении (до —50°) и при обратном порядке смешения реагентов; только выходы диена и спирта при этом понижаются.

Образование 2-метилпентен-3-ола-2 (а следовательно, и диена, получающегося при его дегидратации) проще всего можно понять, допустив лишь первоначальное образование непредельного кетона — этилиденацетона, который, реагируя далее с магнийорганическим соединением, дает непредельный спирт:

$$CH_3COCH=CHOC_6H_5 \xrightarrow{CH_3MgBr} [CH_3COCH=CHCH_3] \xrightarrow{CH_3MgBr} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH=CH-CH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH=CH-CH_3$$

Таким образом, первая стадия реакции состоит, повидимому, в замещении феноксигруппы, а не в конденсации по карбонильной группе. Мы не имеем оснований утверждать, что такое направление реакции является единственным, поскольку выход полученных веществ составляет всего 40%, а при перегонках остается значительное количество неперегоняющегося остатка, в котором возможно присутствуют продукты первоначальной реакции по карбонильной группе. Вместе с тем существенно отметить, что β-хлорвинилкетоны реагируют с магнийорганическими соединениями только своей карбонильной группой [8]. В отличие от этого у феноксивинилкетонов на первый план выходит реакция замещения феноксигруппы, что свидетельствует о некоторой подавленности в них типичных свойств карбонильной группы сравнительно с карбонильной группой β-хлорвинилкетонов.

Таким образом, данные, полученные при каталитическом гидрировании, диеновой конденсации и реакции с магнийорганическими соединениями, подтверждают правильность высказанного в начале статьи предположения о том среднем месте, которое занимают феноксивинилкетоны в ряду: β-хлорвинилкетоны — β-феноксивинилкетоны — β-аминовинилкетоны.

Наконец, нами исследовалась своеобразная реакция гидролитического распада, которой подвергаются феноксивинилкетоны в щелочной среде. Как оказалось, последние отнюдь не инертны к действию водных щелочей, на что косвенные указания мы имели уже при разработке метода синтеза этих соединений [1]. При нагревании до 30—40° в течение нескольких часов с 15%-ной водной щелочью метил-β-феноксивинилкетон испытывает гидролитический распад, в результате чего из смеси были выделены и идентифицированы ацетон, фенол и каломельной пробой доказано присутствие муравьиной кислоты. Подобный гидролитический распад известен и для некоторых алкоксивинилкетонов [9]. Этот распад говорит о своеобразном характере алкил-феноксивинилкетонов, которые можно рассматривать как «винилоги» сложных эфиров фенолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Гидрирование метил-β-феноксивинилкетона над палладием. 9,0 г метил-β-феноксивинилкетона гидрировали в 80 мл абсолютного эфира над палладием, осажденным на сульфате бария (0,5 г катализатора с содержанием палладия 7%). Через 6 час. поглощается 1,09 л водорода (по расчету требуется 1,24 л) и гидрирование прекращается. Катализатор отфильтровывали, фильтрат промывали раствором щелочного перманганата, водой и сушили над сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме. После повторной перегонки метил-β-феноксиэтилкетон имел следующие константы: т. кип. 123—124° (8 мм); d_4^{20} 1,0606; n_D^{20} 1,5165; выход 6,6 г (73,3% от теорет.).

Найдено %: C 73,24; 73,04; H 7,38; 7,29
$C_{10}H_{12}O_2$. Вычислено %: C 73,14; H 7,37

Метил-β-феноксиэтилкетон — бесцветная жидкость, обладающая приятным запахом, с водою не смешивается.

Динитрофенилгидразон получен обычным способом; после перекристаллизации из спирта — желтые иглы с т. пл. 143—144°

Найдено %: N 16,38; 16,39
$C_{16}H_{16}O_5N_4$. Вычислено %: N 16,28

Оксим получен обычным способом; после перекристаллизации из спирта — бесцветные иглы с т. пл. 67—68°.

Найдено %: N 8,07; 7,85
$C_{10}H_{13}O_2N$. Вычислено %: N 7,82

2. Гидрирование пропил-β-феноксивинилкетона над палладием. Гидрирование 7,0 г пропил-β-феноксивинилкетона осуществлялось аналогично (0,4 г катализатора). Через 6,5 час. поглотилось 0,80 л водорода (требуется 0,82 л). После аналогичной обработки получено 5,0 г (71,4% от теорет.) пропил-β-феноксиэтилкетона с т. кип. 126—126,5° (4 мм), который полностью закристаллизовывается. После перекристаллизации из петролейного эфира вещество имеет т. пл. 36—37,5°.

Найдено %: C 75,35; 75,36; H 8,32; 8,26
$C_{12}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 75,00; H 8,39

Пропил-β-феноксиэтилкетон растворяется в спирте, эфире, не растворяется в воде.

3. Гидрирование пропил-β-феноксивинилкетона над платиной. 10,0 г пропил-β-феноксивинилкетона гидрировали в 70 мл абсолютного эфира над 0,2 г окиси платины (по Адамсу). В течение 10 час. поглотилось 2,20 л водорода (по расчету на 2 мол. требуется 2,30 л). Катализатор отфильтровывали, фильтрат промывали 10%-ным раствором едкого натра, раствором щелочного перманганата и сушили над сульфатом натрия. После отгонки эфира остаток подвергали двукратной перегонке, собирая фракцию с т. кип. 120—125°, которую переводили в динитрофенилгидразон. После перекристаллизации из спирта — желтые кристаллы с т. пл. 128—129°. Смешанная проба с динитрофенилгидразоном этилпропилкетона депрессии температура плавления не даст. Литературные данные для динитрофенилгидразона этилпропилкетона [10]: т. пл. 130°. К воднощелочной вытяжке, подкисленной 20%-ной серной кислотой, добавлялась бромная вода до прекращения обесцвечивания, осадок трибромфенола отфильтровывали, после перекристаллизации из спирта получены бесцветные кристаллы с т. пл. 92—93°; смешанная проба с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дает. Литературные данные для трибромфенола [11]: т. пл. 94°.

4. Конденсация метил-β-феноксивинилкетона с циклопентадиеном. В ампулу помещали 10 г метил-β-феноксивинилкетона и 6,5 г свежеперегнанного циклопентадиена. Ампулу, не запаивая, помещали в небольшой автоклав и нагревали в течение 15 час. при 145—155°. Продукт реакции от трех таких опытов объединяли и подвергали перегонке в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 132—138° (1,5 мм). После повторной перегонки 2-ацетил-3-феноксибицикло(1, 2, 2)гептен-5 имеет следующие константы: т. кип. 132—134° (1,5 мм); d_4^{20} 1,1159; n_D^{20} 1,5481; найдено *MR* 64,93; вычислено для $C_{15}H_{16}O_2F_4$ *MR* 64,65; выход 13,6 г (29% от теорет.).

Найдено %: C 78,61; 78,50; H 7,17; 7,06
$C_{15}H_{16}O_2$. Вычислено %: C 78,94; H 7,01

Вещество представляет собой вязкое масло с желтоватой окраской и камфарным запахом, мало изменяющееся при хранении.

Динитрофенилгидразон получен обычным способом; после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты — оранжевые иголочки с т. пл. 152—153°.

Найдено %: C 62,65; H 5,05
$C_{21}H_{20}O_5N_4$. Вычислено %: C 61,72; H 4,90

5. Конденсация пропил-β-феноксивинилкетона с циклопентадиеном. Реакцию проводили в аналогичных условиях, применяя 12 г пропил-β-феноксивинилкетона и 10 г циклопентадиена и повторяя опыт дважды. После двукратной перегонки 2-бутирил-3-феноксибицикло(1,2,2)гептен-5 имеет следующие константы: т. кип. 147—150° (2 мм); d_4^{20} 1,0814; n_D^{20} 1,5370; найдено *MR* 73,89; вычислено для $C_{17}H_{20}F_4$ *MR* 73,89; выход 15,9 г (49% от теорет.)

Найдено %: C 79,56; 79,45; H 7,90; 7,97
$C_{17}H_{20}O_2$. Вычислено %: C 79,61; H 7,87

Вещество — вязкое желтоватое масло с камфарным запахом, мало изменяется при хранении.

6. Взаимодействие 2-ацетил-3-хлорбицикло(1,2,2)гептена-5 с фенолом. А. К 75 г расплавленного фенола добавляли мелкими порциями 1,35 г натрия и постепенно добавляли 10 г 2-ацетил-3-хлорбициклогептана-5 [4]. Смесь встряхивали 5,5 час., время от времени подогревая. Затем выливали в воду, добавляя 75 мл 40%-ного едкого натра, филь-

тровали, фильтрат извлекали эфиром. Вытяжки промывали 10%-ным раствором щелочи до удаления фенола водой, сушили над сульфатом натрия, эфир отгоняли, остаток перегоняли в вакууме. 2-Ацетил-3-феноксибицикло(1,2,2)гептен-5 имеет следующие константы: т. кип. 136—140° (5 мм); d_4^{20} 1,1157; n_D^{20} 1,5471; выход 6,45 г (48,9% от теорет.).

Б. К раствору 25 г фенола в 45 мл 40%-ного раствора едкого кали при встряхивании добавляли 10 г 2-ацетил-3-хлорбицикло(1,2,2)гептена-5 и встряхивали еще 5 час. После обработки, описанной в предыдущем опыте, получено 9,6 г (72,2% теорет.) 2-ацетил-3-феноксибицикло-(1,2,2)гептена-5, обладающего следующими константами: т. кип. 136—138° (5,5 мм); d_4^{20} 1,1161; n_D^{20} 1,5477.

Динитрофенилгидразон, полученный из обоих образцов 2-ацетил-3-феноксибицикло(1,2,2)гептена-5 обычным способом после перекристаллизации из уксусной кислоты, имеет т. пл. 153—154°. Как оба образца между собою, так и с образцом, полученным в опыте 4 при пробе смешанного плавления, депрессии температуры плавления не дают.

7. Взаимодействие метил-β-феноксивинилкетона с метилмагнийбромидом. К раствору метилмагнийбромида, приготовленному обычным способом из 16 г магния и соответствующего количества бромистого этила в 350 мл эфира и помещенному в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, при охлаждении в ледяной смеси добавляли по каплям 50 г метил-β-феноксивинилкетона в 75 мл эфира. К концу реакции выпадал белый осадок. Смесь перемешивали 1 час, выливали в смесь льда с хлористым аммонием, эфирный слой отделяли, водный извлекали эфиром; соединенные вытяжки промывали 3%-ным раствором щелочи до удаления фенола, водой, сушили над сульфатом натрия. Эфир осторожно отгоняли и остаток подвергали перегонке, причем при 82—90° перегоняется вещество вместе с водой. В дестиллате отделяли воду, органический слой высушивали и снова подвергали перегонке, собирая две фракции: фракцию I с т. кип. 74—77° (750 мм) и фракцию II с т. кип. 68—72° (128 мм). После вторичной перегонки фракции I получен 2-метилпентадиен-1,3, обладающий следующими константами: т. кип. 74—75° (750 мм); d_4^{20} 0,7209; n_D^{20} 1,4460; выход 5,2 г (20% от теорет.). Литературные данные для 2-метилпентадиена-1,3 [12]: т. кип. 75,6—76°; d_D^{20} 0,7190; n_D^{20} 1,4466.

Найдено %: C 87,71; 87,69; H 12,46; 12,31
C_6H_{10}. Вычислено %: C 87,80 H 12,20

После повторной перегонки фракции II получен 2-метилпентен-3-ол-2, обладающий следующими константами: т. кип. 121—122°; d_4^{20} 0,8370; n_D^{20} 1,4302; выход 6,1 г (19% от теорет.). Литературные данные для 2-метилпентен-3-ола [12]: т. кип. 121,6—122°; d_4^{20} 1,4295; n_D^{20} 0,8343.

Найдено %: C 71,62; 71,47; H 12,13; 11,97
$C_6H_{12}O$. Вычислено %: C 71,95; H 12,01

В остатке после отгонки фракций I и II в перегонной колбе остается густая смолообразная масса, из которой удается отогнать только небольшое количество фенола.

8. Взаимодействие 2-метилпентадиена-1,3 с малеиновым ангидридом. 1,6 г диена оставляли с 1,9 г малеинового ангидрида в 25 мл бензола на ночь. Затем отгоняли бензол в вакууме, остаток промывали горячей водой, нерастворившиеся кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из лигроина. Получены бесцветные пластинки с т. пл. 55,5—56,5°. Литературные данные для аддукта 2-метилпентадиена-1,3 с малеиновым ангидридом [13]: т. пл. 57°.

9. Дегидратация 2-метилпентен-3-ола-2. 7 г спирта помещали в колбочку Фаворского, добавляли несколько капель 40%-ной серной кислоты и нагревали постепенно на сетке. Из дестиллата, разделившегося на два слоя, отделяли воду. Органический слой сушили над сульфатом натрия и перегоняли. Получено 4,7 г 2-метилпентадиена-1,3 (84% от теорет.), обладающего следующими константами: т. кип. 75—77°; d_4^{20} 0,7207; n_D^{20} 1,4460.

Аддукт с малеиновым ангидридом, полученный, как описано выше, имеет т. пл. 55—56° и не дает депрессии температуры плавления с образцом, полученным в опыте 8.

10. Взаимодействие метил-β-феноксивинилкетона со щелочью. 28 г метил-β-феноксивинилкетона энергично перемешивали в течение 4—5 час. с 170 мл 15%-ного раствора едкого натра, нагревали смесь на водяной бане, температура в которой поддерживалась 40—50°. В конце реакции смесь делается гомогенной; из нее с применением хорошего дефлегматора отгоняли фракцию с т. кип. 53—58°. После повторной перегонки вещество имеет т. кип. 55—57°; переводится обычным методом в динитрофенилгидразон, который имеет т. пл. 122° и не дает депрессии с заведомым образцом динитрофенилгидразона ацетона. Литературные данные для динитрофенилгидразона ацетона [14]: т. пл. 122—124°.

После отгонки ацетона остаток подкисляли 10%-ной серной кислотой до слабо кислой реакции на лакмус и насыщали после этого содой. Раствор извлекали эфиром, вытяжки сушили над сульфатом натрия, эфир отгоняли. Остаток при перегонке дает 12,8 г (78,7% от теорет.) фенола, идентифицированного переведением в трибромфенол. К $^1/_{25}$ части оставшегося содового раствора добавляли насыщенный раствор сулемы, нагревали до кипения и оставляли на ночь. Осадок каломели фильтровали. Выход 1,45 г, что соответствует 0,25 г (80% от теорет.) муравьиной кислоты. Аммиачная проба на каломель положительна.

ВЫВОДЫ

1. При каталитическом гидрировании алкил-β-феноксивинилкетонов над палладиевым катализатором образуются алкил-β-феноксиэтилкетоны. При гидрировании над платиновым катализатором происходит гидрогенолиз связи углерод — кислород, в результате чего образуется фенол и соответствующий предельный кетон.

2. При взаимодействии алкил-β-феноксивинилкетона с циклопентадиеном образуются производные бицикло(1,2,2)гептена-5. Однако реакция идет только в жестких условиях и дает невысокие выходы продуктов реакции.

3. При взаимодействии метил-β-феноксивинилкетона с метилмагнийбромидом получен 2-метилпентадиен-1,3 и 2-метилпентен-3-ол-2.

4. При нагревании метил-β-феноксивинилкетона с водной щелочью он испытвает гидролитический распад на ацетон, фенол и муравьиную кислоту.

5. Найденные в работе данные указывают на то, что по реакционноспособности своей двойной связи и карбонильной группы феноксивинилкетоны занимают среднее место между хлорвинилкетонами и аминовинилкетонами.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 15.IX.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская и А. Н. Несмеянов, ДАН 79, 799 (1951).
2. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 3, 418.

3. Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 1, 47.
4. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. Я. Карпейский, Г. В. Александрова, ДАН 82, 409 (1952).
5. Н. К. Кочетков, Г. В. Александрова, ДАН 85, 1033 (1952).
6. Н. К. Кочетков, М. Я. Карпейский, ДАН 85, 801 (1952).
7. A. Klages, Ber. 35, 2633 (1902).
8. M. Julia, Ann. chim. [10] 5, 595 (1950).
9. W. Johnson, H. Posvic, J. Am. Chem. Soc. 69, 1361 (1947).
10. C. Allen, J. Am. Chem. Soc. 52, 2955 (1930).
11. F. Körner, Ann. 137, 203 (1866).
12. V. Keersbilck, Bull. Soc. Chim. Belg. 38, 207 (1929).
13. C. Bachmann, J. Am. Chem. Soc. 64, 787 (1942).
14. W. Dischert, H. Nahm, Ber. 73, 448 (1940).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1955, № 4

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Л. И. ЗАХАРКИН и Т. А. КОСТ

СИНТЕЗ 1,10-ДЕКАНДИКАРБОНОВОЙ И 1,14-ТЕТРАДЕКАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТ

α, α, α, ω-Тетрахлоралканы $Cl(CH_2)_nCCl_3$ представляют интерес для синтеза высших α,ω-бифункциональных производных за счет реакций восстановительной димеризации CCl_3-группы по схеме:

$$2RCCl_3 + H_2 \rightarrow RCCl_2CCl_2R + 2HCl$$

и дальнейшего восстановления группировки $—CCl_2—CCl_2—$. Реакция восстановительной димеризации CCl_3-группы подробно изучена на примере бензотрихлорида [1] и 1,1,1,-трихлор-2,2-диарилэтанах [2, 3, 4]. Для получения соединений этого типа применялось электрохимическое восстановление, действие восстановителей типа сплава Деварда и каталитическое восстановление с Pt- и Pd-катализаторами в присутствии оснований. О восстановительной димеризации α, α, α, ω-тетрахлоралканов с платиновым катализатором (из PtO_2) в присутствии аммиака сообщается в одном из патентов [5], причем указывается, что восстановление может быть проведено дальше с получением димерных α, ω-дихлоралканов:

$$Cl(CH_2)_nCCl_3 \rightarrow [Cl(CH_2)_nCCl_2]_2 \rightarrow Cl(CH_2)_{2n+2}Cl,$$

Избирательное действие водорода в этой реакции на CCl_3-группу в присутствии CH_2Cl-группы находится в согласии с высказанным нами ранее взглядом, что действие реагентов радикального типа на тетрахлоралканы должно в первую очередь быть направлено на CCl_3-группу [6].*

Легкая доступность 1,1,1,5-тетрахлорпентана и 1,1,1,7-тетрахлоргептана дает возможность использовать получающиеся при этой реакции соединения для синтеза сравнительно труднодоступных 1,10-декандикарбоновой и 1,14-тетрадекандикарбоновой кислот. С этой целью нами была более подробно исследована реакция восстановительной димеризации тетрахлорпентана и тетрахлоргептана, а также дальнейшее восстановление получающихся продуктов.

Восстановление тетрахлоралканов до димерных α,ω-дихлоралканов протекает по стадиям; после образования димерного гексахлоралкана следующей стадией, как показано нами, является дехлорирование последнего с образованием димерного тетрахлоралкена, который затем уже восстанавливается в α,ω-дихлоралкан:

$$Cl(CH_2)_nCCl_3 \rightarrow [Cl(CH_2)_nCCl_2]_2 \rightarrow [Cl(CH_2)_nCCl=]_2 \rightarrow Cl(CH_2)_{2n+2}Cl.$$

* В связи с этим следует отметить ошибочность утверждения, содержащегося в одном американском патенте [7], о получении 1,1,1,6,6,6,-гексахлоргексана при действии некоторых металлов на 1,1,1,3-тетрахлорпропан. Константы этого соединения совпадают с константами 1,3,3,4,4,6-гексахлоргексана, полученного нами при действии никеля Ренея на 1,1,1,3-тетрахлорпропан.

Интересным моментом здесь является большая легкость восстановления группировки —CCl=CCl—по сравнению с восстановлением CH_2Cl.

Таким образом, при восстановлении тетрахлорпентана могут быть получены 1,5,5,6,6,10-гексахлордекан, 1,5,6,10-тетрахлордецен-5 и 1,10-дихлордекан, при восстановлении тетрахлоргептана 1,7,7,8,8,14-гексахлортетрадекан, 1,7,8,14-тетрахлортетрадецен-7 и 1,14-дихлортетрадекан.

Дехлорирование при каталитическом гидрировании подобных полихлорпроизводных наблюдалось нами и на другом примере. Так, при гидрировании 1,1,1,2,5-пентахлорпентана имеет место не димеризация с образованием $[Cl(CH_2)_3CHClCCl_2]_2$, а дехлорирование с образованием 1,1,5-трихлорпентена-1.

Применение Pt-катализатора (из PtO_2) или 5%-ного $Pd/BaSO_4$ при восстановлении тетрахлорпентана и тетрахлоргептана в присутствии одного эквивалента аммиака приводит к одинаковым результатам: гексахлордекан и гексахлортетрадекан образуются с выходами, колеблющимися ~50%, и наряду с ними образуются значительные количества 1,1,5-трихлорпентана и 1,1,7-трихлоргептана, т. е. гидрирование протекает в обоих возможных направлениях:

$$Cl(CH_2)_nCCl_3 \xrightarrow[Pt,\ Pd]{H_2} [Cl(CH_2)_nCCl_2]_2 + Cl(CH_2)_nCHCl_2.$$
$$n = 4,6$$

При гидрировании тетрахлорпентана и тетрахлоргептана в присутствии двух эквивалентов аммиака получаются соответственно с выходом в 40—45% тетрахлордецен и тетрахлортетрадецен. Прямое гидрирование тетрахлорпентана и тетрахлоргептана в соответствующие димерные α,ω-дихлоралканы без выделения промежуточных продуктов протекает на последней стадии очень медленно и не доходит до конца. Гидрирование тетрахлорпентана с никелем Ренея в присутствии водного или спиртового аммиака при атмосферном давлении дает гексахлордекан только с выходом в 7—9%; при проведении же реакции в присутствии водной щелочи и температуре 60—80° выход гексахлордекана увеличивается до 25—30%. При гидрировании тетрахлорпентана с никелем Ренея в присутствии пиридина при давлении 100 атм. гексахлордекан не образуется совсем, а главным продуктом реакции является 1,1,5-трихлорпентан. При нагревании тетрахлорпентана в спиртовом растворе с большим количеством никеля Ренея без пропускания водорода также образуется гексахлордекан.

Гидрирование гексахлордекана и гексахлортетрадекана с Pt- и Pd-катализаторами в присутствии 2 мол. аммиака проходит легко и с хорошим выходом образуются тетрахлордецен и тетрахлортетрадецен. Об[а] последних соединения легко образуются из соответствующих гексахлор[]алканов при обработке Zn-пылью в спиртовом растворе:

$$[Cl(CH_2)_nCCl_2]_2 \xrightarrow{Zn} [Cl(CH_2)_nCCl=]_2.$$

Строение 1,5,6,10-тетрахлордецена-5 было также подтверждено озонированием его в δ-хлорвалериановую кислоту.

Гидрирование гексахлордекана до 1,10-дихлордекана с Pt-катализатором в присутствии аммиака проходит очень медленно; в продуктах реакции содержится большое количество тетрахлордецена. В этих условиях тетрахлордецен и тетрахлортетрадецен также гидрируются очень медленно. Гидрирование гексахлоралканов и тетрахлоралкенов до α,ω-дихлоралканов с $Pd/BaSO_4$ в присутствии аммиака или диэтиламина проходит сравнительно быстро и с хорошим выходом.

Гидрирование гексахлордекана с никелем Ренея в присутствии диэтиламина при повышенном давлении и температуре дает дихлордека[н]

выходом в 70%; с аммиаком реакция идет плохо. Из полученных данных ледует, что для синтеза дихлордекана или дихлортетрадекана из соотетствующего тетрахлоралкана восстановление необходимо проводить две стадии: сначала до гексахлор- или тетрахлорпроизводного, а заем восстановление этих последних до α,ω-дихлоралкана. Исходя из еобходимости двухстадийного восстановления, нам представляется, то наилучший путь синтеза 1,10-декандикарбоновой и 1,14-тетрадекандиарбоновой кислот будет следующий:

$$[Cl(CH_2)_nCCl=]_2 + 2NaCN \rightarrow [NC(CH_2)_nCCl=]_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O}$$

$$\rightarrow [HOOC(CH_2)_nCCl]=_2 \xrightarrow[Ni]{H_2} HOOC(CH_2)_{2n+2}COOH.$$

Действие цианистого натрия на тетрахлордецен и тетрахлортетрадеен протекает гладко в растворе этилцеллозольва; атомы хлора у двойной вязи в условиях реакции не реагируют с цианистым натрием. Полученые нитрилы омылялись при нагревании со смесью соляной и уксусной ислот в соответствующие кислоты, которые в водно-щелочной среде гидировались никелем Ренея при повышенной температуре и давлении с бразованием 1,10-декандикарбоновой и 1,14-тетрадекандикарбоновой кисот. 1,14-Дициан-7,8-дихлортетрадецен-7 при восстановлении с $Pd/BaSO_4$ присутствии диэтиламина дает с хорошим выходом 1,14-дициантетраекан:

$$[NC(CH_2)_6CCl=]_2 \xrightarrow{H_2} NC(CH_2)_{14}CN$$

При действии цианистого натрия на гексахлордекан в обмен вступали олько концевые атомы хлора. Полученный 1,10-дициан-5,5,6,6-тетраклордекан был гидролизован в соответствующую тетрахлоркислоту:

$$[Cl(CH_2)_4CCl_2]_2 \rightarrow [NC(CH_2)_4CCl_2]_2 \rightarrow [HOOC(CH_2)_4CCl_2]_2$$

Из 1,10-дихлордекана и 1,14-дихлортетрадекана также были получеы соответствующие динитрилы, причем найдено, что применение в этих еакциях в качестве растворителя этилцеллозольва дает очень хорошие езультаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

идрирование 1,1,1,5-тетрахлорпентана до 1,5,5,6,6,10-гексахлордекана

а) 500 г 1,1,15-тетрахлорпентана и 794 мл раствора аммиака в этилоом спирте, содержащем 50 г аммиака, прибавлялись к заранее восстаовленной окиси платины (2,38 г окиси платины в 320 мл спирта и 10 мл едяной уксусной кислоты). Восстановление проводилось при атмосфером давлении; во время реакции происходило саморазогревание реакционой смеси. За 9 час. поглотилось 35 л водорода. Реакционная смесь разавлялась водой до растворения хлористого аммония и фильтровалась. Осадок 1,5,5,6,6,10-гексахлордекана растворялся в хлороформе, сушился над хлористым кальцием. Растворитель удалялся, и от остатка в вакуме отгонялись низкокипящие продукты (180 г). Оставшийся гексахлордекан перекристаллизовывался из спирта. Получено 202 г гексахлордеана (48,5% от теорет.); т. пл. 84—85°.

При разгонке низкокипящих продуктов на колонке выделено 50 г сходного 1,1,1,5-тетрахлорпентана и 105 г 1,1,5-трихлорпентана с т. ип. 84° (8 мм); n_D^{20} 1,4788; d_4^{20} 1,2438; найдено MR 39,93; вычислено MR 9,89

Найдено %: C 34,30; 34,18; H 5,17; 5,30
$C_5H_9Cl_3$. Вычислено %: C 34,18; H 5,12

б) 100 г 1,1,1,5-тетрахлорпентана, раствор 19 г едкого натра в 50 мл воды и 3 г никеля Ренея встряхивались при 60—90° до прекращения поглощения водорода (12 час.). Продукт экстрагировался хлороформом. После удаления хлороформа от остатка в вакууме отгонялась низкокипящая часть (54,7 г). Получено 21,1 г 1,5,5,6,6,10-гексахлордекана (выход 25,4% от теорет.).

в) К раствору 21 г тетрахлорпентана в 50 мл спирта добавлялось постепенно 10 г никеля Ренея; происходило сильное разогревание смеси. Затем смесь кипятилась в течение 2 час., катализатор отфильтровывался, фильтрат разбавлялся водой, масло экстрагировалось хлороформом. После отгонки низкокипящих продуктов получено 3,5 г (20% от теорет.) 1,5,5,6,6,10-тетрахлордекана с т. пл. 83—84°.

Гидрирование 1,1,1,7-тетрахлоргептана до 1,7,7,8,8,14-гексахлортетрадекана

К предварительно восстановленным 2 г $Pd/BaSO_4$ (5%-ный) в 25 мл метанола и 1 мл ледяной уксусной кислоты прибавлялись 83 г 1,1,1,7-тетрахлоргептана и раствор 8 г аммиака в 80 мл метанола. При гидрировании происходило разогревание реакционной смеси. Через 3 часа поглощение водорода прекратилось. Поглотилось 6,1 л водорода. Метанольный раствор отфильтровывался от катализатора и хлористого аммония, осадок на фильтре промывался хлороформом. К фильтрату добавлялась вода. Хлороформенный слой сушился над хлористым кальцием. После удаления хлороформа в вакууме отгонялись низкокипящие продукты (28 г). Остаток перекристаллизовывался из этилового спирта. Получено 32,1 г (45,5% от теорет.) 1,7,7,8,8,14-гексахлортетрадекана с т. пл. 57—58°. При разгонке низкокипящих продуктов на колонке выделено 16 г 1,1,7-трихлоргептана с т. кип. 74—75 (1,5 мм); n_D^{20} 1,4776; d_4^{20} 1,1744; найдено MR 49,13, вычислено MR 49,13

Найдено %: C 41,08; 41,12; H 6,19; 6,34
$C_7H_{13}Cl_3$. Вычислено %: C 41,24; H 6,38

Гидрирование 1,1,1,5-тетрахлорпентана до 1,1,5-трихлорпентана

63 г тетрахлорпентана и 25 г пиридина в 80 мл метанола гидрировались с 5 г никеля Ренея при комнатной температуре и давлении 100 атм. Катализатор отфильтровывался, фильтрат разбавлялся водой и экстрагировался хлороформом. Экстракт промывался разбавленной соляной кислотой. После отгонки хлороформа остаток фракционировался на колонке. Получено 42 г (80% от теорет.) 1,1,5-трихлорпентана.

Гидрирование 1,1,1,5-тетрахлорпентана до 1,5,6,10-тетрахлордецена-5

63 г тетрахлорпентана гидрировались с 0,2 г PtO_2 и 5,5 г аммиака в 80 мл метанола в течение 2,5 час. Поглотилось 5,2 л водорода. Затем в смесь при охлаждении пропускался аммиак в количестве 5,2 г. При дальнейшем гидрировании в течение 2 час. поглотилось еще 5,6 л водорода. После обычной обработки получено 19,2 г (45,5% от теорет.) 1,5,6,10-тетрахлордецена-5 с т. кип. 152—154° (3 мм); n_D^{20} 1,5055; d_4^{20} 1,2202; найдено MR 67,56; вычислено MR 67,38.

Найдено %: C 43,37; 43,41; H 5,91; 6,21
$C_{10}H_{16}Cl_4$. Вычислено %: C 43,16; H 5,75

Действие цинка на 1,5,5,6,6,10-гексахлордекан

50 г 1,5,5,6,6,10-гексахлордекана, 20 г цинковой пыли и 150 мл этилового спирта при перемешивании кипятились в течение 6 час. Реакционная смесь после добавления хлороформа отфильтровывалась от цинка, к фильтрату добавлялась вода и немного коцентрированной соляной кислоты. Хлороформенный раствор сушился над хлористым кальцием. После перегонки в вакууме получено 37,2 г (95% от теорет.) 1,5,6,10-тетрахлордецена-5.

Озонирование 1,5,6,10-тетрахлордецена-5

В раствор 5 г 1,5,6,10-тетрахлордецена-5 в 60 мл сухого хлороформа пропускался 6%-ный озон в течение 6 час. Реакционная смесь разбавлялась водой и сначала нагревалась при 50—60°, а затем кипятилась в течение 5—6 час. Смесь экстрагировалась хлорофомом. После отгонки растворителя была выделена δ-хлорвалериановая кислота (1,5 г), которая идентифицирована в виде ее анилида. Смешанная проба анилида полученной кислоты и заведомого анилида δ-хлорвалериановой кислоты депрессии температуры плавления не показала.

Гидрирование 1,1,1,7-тетрахлоргептана до 1,7,8,14-тетрахлортетрадецена-7

90 г тетрахлоргептана гидрировались с 1,5 г $Pd/BaSO_4$ и 8,3 г аммиака в 100 мл метанола в течение 3 час. Поглотилось 6 л водорода. Затем в реакционную смесь при охлаждении пропускался аммиак в количестве 8,1 г. При дальнейшем гидрировании в течение 3 час. поглотилось еще 7,5 л водорода. После обычной обработки получено 28 г (44% от теорет.) 1,7,8,14-тетрахлортетрадецена-7 с т. кип. 178—180° (2 мм); n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 1,1393; найдено $\overline{MR}$ 85,94; вычислено MR 85,85.

Найдено %: C 50,18; 50,07; H 7,40; 7,29
$C_{14}H_{24}Cl_4$. Вычислено %: C 50,29; H 7,20

Действие цинка на 1,7,7,8,8,14-гексахлортетрадекан

К 5 г цинковой пыли и 30 мл абсолютного спирта (цинк активировался нагреванием с 0,1 мл ледяной уксусной кислоты и 0,1 мл концентрированной бромистоводородной кислоты) постепенно прибавлялось при перемешивании 15 г гексахлортетрадекана. Реакция протекала с сильным разогреванием. После нагревания в течение часа смесь охлаждалась и добавлялся хлороформ. Избыток цинка отфильтровывался, к фильтрату добавлялась разбавленная соляная кислота. Хлороформенный слой отделялся, промывался водой и сушился хлористым кальцием. При перегонке в вакууме получено 11,5 г (92% от теорет.) 1,7,8,17-тетрахлортетрадецена-7

Гидрирование 1,7,7,8,8,14-гексахлортетрадекана до 1,7,8,14-тетрахлортетрадецена-7

20 г гексахлортетрадекана гидрировались с 1 г $Pd/BaSO_4$ и 1,8 г аммиака в 50 мл этилового спирта в течение 2 час. Поглотилось 1,2 л водорода. После обычной обработки получено 13,6 г (81% от теорет.) тетрахлортетрадецена.

1,10-Дихлордекан

а) 15 г тетрахлордецена гидрировались с 1 г $Pd/BaSO_4$ и 2,3 г аммиака в 70 мл метанола. За 5 час. поглотилось 3,6 л водорода. При разгонке продуктов получено 7,6 г (67% от теорет.) 1,10-дихлордекана с т. кип.

105—106° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4620; d_4^{20} 0,9992; найдено *MR* 58,05; вычислено *MR* 58,11. Литературные данные [8]: т. кип. 147—148° (11 мм); d_4^{20} 0,9940.

б) 100 г 1,5,5,6,6,10-гексахлордекана, 100 г диэтиламина, 200 мл этилового спирта и 12 г никеля Ренея помещались во вращающийся автоклав на 1000 мл. В автоклав вводился водород до 100 атм. Реакция велась при 50—55°. В процессе реакции добавлялся водород и давление поддерживалось при 100—120 атм. Через 8 час. реакция закончена. Получено 41 г 1,10-дихлордекана (68% от теорет.) и 15 г 1,5,6,10-тетрахлордецена (19% от теорет.).

1,14-Дихлортетрадекан

а) 28 г тетрахлортетрадецена гидрировались с 2 г $Pd/BaSO_4$ и 13 г диэтиламина в 70 мл метанола в течение 5 час. Поглотилось 3,7 л водорода. Дихлортетрадекан плохо растворим в метаноле и большей частью находится в осадке. Получено 15,1 г (67% от теорет.) 1,14-дихлортетрадекана с т. кип. 143—144° (1,5 мм); т. пл. 38—39° (из метанола).

Найдено %: C 63,06; 63,13; H 10,20; 10,44
$C_{14}H_{28}Cl_2$. Вычислено %: C 62,92; H 10,48

В присутствии аммиака восстановление проходит медленнее.

б) 90 г тетрахлоргептана гидрировались с 1,5 г $Pd/BaSO_4$ и 8,1 г аммиака в 100 мл метанола. В течение 2,5 час. поглотилось 7,5 л водорода. Катализатор и хлористый аммоний отфильтровывались; отгонялся метанол и в вакууме низкокипящие фракции. Остаток (42 г) гидрировался с 3 г $Pd/BaSO_4$ и 32 г диэтиламина в 80 мл этилового спирта в течение 10 час. Получено 14,5 г (28% от теорет.) 1,14-дихлортетрадекана с т. кип. 144—146° (1,5 мм) и около 5 г смеси, кипящей при 150—180° (1 мм), являющейся в основном тетрахлортетрадеценом.

Гидрирование 1,1,1,2,5-пентахлорпентана

20 г пентахлорпентана и 39 мл раствора аммиака в этиловом спирте, содержащем 19,5 г аммиака, прибавлялись к предварительно восстановленной окиси платины (0,18 г PtO_2 в 15,0 мл этилового спирта и 0,8 мл ледяной уксусной кислоты). Смесь встряхивалась с водородом в течение 2 час. За это время поглотилось 4 л водорода. После обычной обработки и разгонки в вакууме получено 4,5 г исходного соединения и 8 г (74% от теорет.) 1,1,5-трихлорпентена-1 с т. кип. 72—74° (10 мм); n_D^{20} 1,4902; d_4^{20} 1,2734. Литературные данные [9]: т. кип. 68—69° (7 мм); n_D^{20} 1,4892; d_4^{20} 1,2724.

1,10-Дициан-5,6-дихлордецен-5

20 г тетрахлордецена, 11 г цианистого натрия, 1 г иодистого натрия, 5 мл воды и 40 мл этилцеллозольва нагревались при перемешивании при 102—106° в течение 4 час. Смесь после охлаждения разбавлялась водой и экстрагировалась хлороформом. При перегонке в вакууме получено 16,5 г (88% от теорет.) 1,10-дициан-5,6-дихлордецена-5 с т. кип. 212—214° (45 мм); n_D^{20} 1,4943; d_4^{20} 1,1295; найдено *MR* 66,80; вычислено *MR* 66,52

Найдено %: N 10,77; 10,73
$C_{12}H_{16}Cl_2N_2$. Вычислено %: N 10,81

1,14-Дициан-7,8-дихлортетрадецен-7

32 г тетрахлортетрадецена, 12 г цианистого натрия, 0,5 г иодистого натрия, 5 мл воды и 60 мл этилцеллозольва нагревались при перемешивании в течение 6 час. при 102—106°. После охлаждения добавлялась вода

и продукт экстрагировался хлороформом. При перегонке в вакууме получено 26 г (86% от теорет.) 1,14-дициан-7,8-дихлортетрадецена-7 с т. кип. 212—213°; n_D^{20} 1,4895; d_4^{20} 1,0704; найдено MR 85,01; вычислено MR 85,00.

Найдено % : N 8,56; 8,58
$C_{16}H_{24}Cl_2N$. Вычислено % : N 8,89

5,6-Дихлордецен-5-дикарбоновая-1,14 кислота

Раствор 14,5 г дицианхлордецена в 60 мл ледяной уксусной кислоты, 35 мл концентрированной соляной кислоты и 18 мл воды кипятился в течение 15 час. При добавлении воды и охлаждении выпадает кислота; выход 15,3 г (92% от теорет.); т. пл. 108,5—109,5° (из бензола)

Найдено % : C 48,66; 48,86; H 6,16; 6,18
$C_{12}H_{18}Cl_2O_4$. Вычислено % : C 48,48; H C,06

7,8-Дихлортетрадецен-7-дикарбоновая-1,14 кислота

6,5 г дихлордициантетрадецена омылялись смесью 30 мл ледяной уксусной кислоты, 15 мл концентрированной соляной кислоты и 8 мл воды при нагревании в течение 20 час. Получено 6,8 г (94% от теорет.) кислоты с т. пл. 95—96° (из бензола).

Найдено % : C 54,52; 54,58; H 7,10; 7,24
$C_{16}H_{26}Cl_2O_4$. Вычислено % : C 54,39; H 7,36

1,10-Декандикарбоновая кислота

10,2 г дихлордецендикарбоновой кислоты растворялись в водной щелочи (8 г едкого натра в 80 мл воды) и гидрировались с 3 г никелевого катализатора при 100 атм и 60—70° в течение 2 час. Катализатор отфильтровывался и фильтрат подкислялся соляной кислотой. Получено 7,3 г (92% от теорет.) 1,10-декандикарбоновой кислоты. 1,14-Тетрадекандикарбоновая кислота получена аналогично из дихлортетрадецендикарбоновой кислоты с выходом 93% от теорет.

1,14-Дициантетрадекан

12 г дициандихлордецена гидрировались с 1,5 г $Pd/BaSO_4$, и 10 г диэтиламина в 60 мл метанола. За 1,5 час. поглотилось 2,7 л водорода. Катализатор отфильтровывался, фильтрат разбавлялся водой, подкислялся соляной кислотой и экстрагировался бензолом. После отгонки бензола остаток закристаллизовывался. Получено 9,1 г 1,14-дициантетрадекана с т. пл. 48—49° (из смеси петролейного эфира и бензола).

Найдено % : N 11,12; 11,18
$C_{16}H_{28}N_2$. Вычислено % : N 11,29

5,5,6,6-Тетрахлордекандикарбоновая-1,10 кислота

20 г 1,5,5,6,6,10-гексахлордекана, 150 мл этилцеллозольва, 5 г цианистого натрия нагревались при перемешивании в течение 5 час. при 110°. После охлаждения осадок отфильтровывался, промывался водой. Выход сырого дициантетрахлордекана 12,2 г. Смесь 10 г динитрила, 20 мл ледяной уксусной кислоты, 40 мл соляной кислоты (1 : 1) кипятилась в течение 12 час. Выпавший осадок отфильтровывался и обрабатывался горячей щелочью. Натриевая соль обрабатывалась соляной кислотой. Получено 9 г (80,8% от теорет.) 5,5,6,6-тетрахлордекандикарбоновой-1,10 кислоты с т. пл. 223° (из этилового спирта).

Найдено %: C 39,71; 39,52; H 4,97; 4,97; Cl 38,46; 38,67
$C_{10}H_{10}O_4Cl_4$. Вычислено %: C 39,13; H 4,92; Cl 38,58

1,10-Дициандекан

11 г 1,10-дихлордекана, 7,5 г цианистого натрия, 0,5 г иодистого натрия, 5 мл воды и 25 мл этилцеллозольва нагревались при перемешивании в течение 4 час. Получено 9,3 г (92% от теорет.) 1,10-дициандекана с т. кип. 156—157° (2 мм). Аналогично из 1,14-дихлортетрадекана получен 1.14-дициантетрадекан с выходом в 90%.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез 1,10-декандикарбоновой и 1,14-тетрадекандикарбоновой кислот, исходя из 1,1,1,5-тетрахлорпентана и 1,1,1,7-тетрахлоргептана.

2. Исследовано димеризационное восстановление тетрахлорпентана и тетрахлоргептана. Найдено, что в изученных условиях Pt- и Pd-катализаторы дают лучшие результаты, чем никель Ренея.

3. Показано, что восстановление $\alpha,\alpha,\alpha,\omega$-тетрахлоралканов до димерных α,ω-дихлоралканов включает стадию образования непредельных тетрахлоридов, содержащих —CCl=CCl-группировку, которая восстанавливается легче, чем CH_2Cl-группа.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
24.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Borche, G. Heimburgen, Ber. 48, 452, 850 (1915).
2. K. Brand, Ber. 54, 1987 (1921).
3. K. Brand, J. Kerscher, Ber. 54, 2007 (1921).
4. K. Brand, M. Matshi, Ber. 46, 2942 (1913).
5. Англ. пат. 652768; C. A. 46, 1577c (1952).
6. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, ДАН 96, № 1, 87 (1954).
7. Ам. пат. 2519691; C. A. 45, 635c (1951).
8. S. Kawai, T. Hosono, J. Shikinani, S. Jonechi, Sci. Papers, Inst. Phys.-Chem. Research. (Tokyo) Nas. 306, 19 (1931); C. 1931, II, 1694.
9. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 6, 988.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

К. Н. АНИСИМОВ, Н. Е. КОЛОБОВА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 8. ТЕТРААЛКИЛДИАМИДЫ β-АЛКОКСИ(ФЕНОКСИ)-ВИНИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

Амиды алкил(арил)фосфиновых кислот были получены многими исследователями [1—7] взаимодействием хлорангидридов алкил(арил)фосфиновых кислот с аминами или с хлоргидратами аминов:

$$RPOCl_2 + 4R_2NH = RPO(NR_2)_2 + 2R_2NH \cdot HCl;$$

$$RPOCl_2 + 2R_2NH \cdot HCl = RPO(NR_2)_2 + 4HCl.$$

По амидам непредельных фосфиновых кислот в научной литературе нет никаких данных, в патентной же литературе [8] имеется единственное сообщение о соединении $CH_2 = C(CH_3)PO[N(CH_3)_2]_2$. Имея возможность легко получать хлорангидриды β-алкокси(фенокси)винилфосфиновых кислот по ранее разработанному нами методу [9], мы синтезировали из них ряд тетралкилдиамидов β-алкокси(фенокси)винилфосфиновых кислот взаимодействием одной молекулы хлорангидрида с четырьмя молекулами вторичного амина в инертном растворителе.

Тетраалкилдиамиды β-алкокси(фенокси)винилфосфиновых кислот являются густыми жидкостями, хорошо перегоняющимися в вакууме и устойчивыми при хранении. Выходы тетраалкилдиамидов β-алкокси-(фенокси)винилфосфиновых кислот достигают 80% от теорет. Полученные соединения и их физические свойства приведены в таблице.

Формула соединения	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$C_2H_5—O—CH=CHPO[N(CH_3)_2]_2$	108(1)	1,4780	1,0401
i-$C_3H_7—O—CH=CHPO[N(CH_3)_2]_2$	105,5(2)	1,4742	1,0182
n-$C_4H_9—O—CH=CHPO[N(CH_3)_2]_2$	116(1)	1,4755	1,0090
$C_6H_5—O—CH=CHPO[N(CH_3)_2]_2$	145(2)	1,4858	1,1199
$C_2H_5—O—CH=CHPO[N(C_2H_5)_2]_2$	126,5(2)	1,4755	1,0950
i-$C_3H_7—O—CH=CHPO[N(C_2H_5)_2]_2$	132(2)	1,4709	0,9962
n-$C_4H_9—O—CH=CHPO[N(C_2H_5)_2]_2$	130(2)	1,4729	0,9745
$C_6H_5—O—CH=CHPO[N(C_2H_5)_2]_2$	161(2)	1,5200	1,0402
$C_2H_5—O—CH=CHPO[N(C_4H_9\text{-}n)_2]_2$	172(2)	1,4680	0,9399
n-$C_3H_7—O—CH=CHPO[N(C_4H_9\text{-}n)_2]_2$	172(2)	1,4678	0,9301
$(CH_3)_2—CH—CH_2—CH_2—O—CH=CHPO[N(C_4H_9\text{-}n)_2]_2$	192—193(2)	1,4691	0,9249
$C_6H_5—O—CH=CHPO[N(C_4H_9\text{-}n)_2]_2$	212(0,5)	1,5060	0,9886
$C_2H_5—O—CH=CHPO[NC_5H_{10}]_2$	Т. пл. 60—61		
$C_6H_5—O—CH=CHPO[NC_5H_{10}]_2$	202 (1)	1,5528	1,1193

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетраметилдиамид-β-этоксивинилфосфиновой кислоты C_2H_5-O- $-CH=CHPO[N(CH_3)_2]_2$. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой помещены 100 мл петролейного эфира и 9 г диметиламина. К хорошо охлажденной смеси при перемешивании прибавлено 9,45 г дихлорангидрида β-этоксивинилфосфиновой кислоты. После прибавления всего количества хлорангидрида перемешивание не было прекращено еще 2 часа, и затем смесь оставлена на ночь. На следующий день после двухчасового прогревания на водяной бане при 55—60° осадок хлоргидрата диметиламина отфильтрован и трижды промыт петролейным эфиром. Затем фильтрат обработан насыщенным раствором щелочи и просушен над прокаленным поташом. После отгонки петролейного эфира и бензола остаток выдержан на кипящей водяной бане в течение 30 мин., а затем разогнан в вакууме. После третьей разгонки выделено 6,4 г вещества (57% от теорет.) с т. кип. 108° (1 мм); n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,0401.

Найдено %: N 13,54; 13,26
$C_8H_{19}O_2PN_2$. Вычислено %: N 13,59

Тетраэтилдиамид β-этоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5-O-CH=$ $=CHPO[N(C_2H_5)_2]_2$. 10 г хлорангидрида β-этоксивинилфосфиновой кислоты прибавлено из капельной воронки при перемешивании к охлажденной смеси, состоящей из 100 мл петролейного эфира и 17 г диэтиламина, затем реакционная смесь обработана так же, как описано выше. После третьей разгонки выделено 8 г продукта (59% от теорет.) с т. кип. 126,5° (1,5 мм); n_D^{20} 1,4755; d_4^{20} 0,0950.

Найдено %: N 10,37; 10,26
$C_{12}H_{27}O_2PN_2$. Вычислено %: N 10,68

Тетрабутилдиамид β-этоксивинилфосфиновой кислоты C_2H_5-O- $-CH=CHPO[N(C_4H_9\text{-}n)_2]_2$. Было взято 28 г н. дибутиламина и 130 мл петролейного эфира; к этой смеси прибавлено 9,5 г хлорангидрида β-этоксивинилфосфиновой кислоты. После разгонки было выделено 12 г тетрабутилдиамида β-этоксивинилфосфиновой кислоты с т. кип. 172° (2 мм); n_D^{20} 1,4660; d_4^{20} 0,9399.

Найдено %: P 8,13; 8,26
$C_{20}H_{43}PO_2N_2$. Вычислено %: P 8,26

Дипиперидид β-этоксивинилфосфиновой кислоты $C_2H_5OCH=CHPO$-$(NC_5H_{10})_2$. Из 18 г пиперидина и 9,45 г хлорангидрида β-этоксивинилфосфиновой кислоты было получено 13,8 г дипиперидида β-этоксивинилфосфиновой кислоты, перекристаллизованного из смеси петролейного эфира и бензола; т. пл. 60—61°.

Найдено %: P 10,78; 10,82
$C_{14}H_{27}PO_2N_2$. Вычислено %: P 10,83

Тетрабутилдиамид β-н.пропоксивинилфосфиновой кислоты n-$C_3H_7OCH=CHPO[N(C_4H_9\text{-}n)_2]_2$. К 28 г дибутиламина, растворенных в 150 мл петролейного эфира, прибавлено 10,2 г хлорангидрида β-н.пропоксивинилфосфиновой кислоты. Было выделено 13 г вещества с т. кип. 172° (1 мм); n_D^{20} 1,4663; d_4^{20} 0,9301.

Найдено %: N 7,64; 7,48
$C_{21}H_{45}O_2PN_2$. Вычислено %: N 7,21

Тетраметилдиамид β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты i-C_3H_7- $-O-CH=CHPO[N(CH_3)_2]_2$. В охлажденную смесь, состоящую из 50 мл петролейного эфира и 50 мл бензола, прилито 9 г диметиламина

растворенного в 10 мл петролейного эфира. К этой смеси прибавлено 10,15 г хлорангидрида β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено 8 г (73%) вещества с т. кип. 105,5° (2 мм); n_D^{20} 1,4742; d_4^{20} 1,0182.

Найдено %: N 12,55; 12,68
$C_{10}H_{21}PO_2N_2$. Вычислено %: N 12,72

Тетраэтилдиамид β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты i-C_3H_7 — — O — CH = CHPO $[N(C_2H_5)_2]_2$. Из 14,5 г диэтиламина и 10,15 г дихлорангидрида β-изопропоксивинилфосфиновой кислоты получено 7,5 г (55%) вещества с т. кип. 132° (2 мм); n_D^{20} 1,4709; d_4^{20} 0,9962.

Найдено %: N 10,07; 9,92
$C_{13}H_{29}O_2PN_2$. Вычислено %: N 10,14

Тетраметилдиамид-β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты n-C_4H_9 — — O — CH = CHPO $[N(CH_3)_2]_2$. Из 10,85 г дихлорангидрида β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты и 9 г диметиламина, растворенных в смеси 50 мл петролейного эфира и 50 мл бензола, получено 6 г вещества (50% от теорет.) с т. кип. 116° (1 мм); n_D^{20} 1,4755; d_4^{20} 1,0090.

Найдено %: P 13,26; 13,20
$C_{10}H_{23}O_2N_2P$. Вычислено %: P 13,24

Тетраэтилдиамид β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты n-C_4H_9 — — O — CH = CHPO $[N(C_2H_5)_2]_2$. К 14,5 г диэтиламина постепенно прибавлено 10,85 г хлорангидрида β-н.бутоксивинилфосфиновой кислоты. Выделено после третьей разгонки 8 г вещества (55% от теорет.) с т. кип. 130° (1 мм); n_D^{20} 1,4729; d_4^{20} 0,9745.

Найдено %: N 9,66; 9,29
$C_{14}H_{31}O_2N_2P$. Вычислено %: N 9,65

Тетрабутилдиамид β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты $(CH_3)_2$ — — CH — CH_2 — CH_2 — O — CH = CHPO $[N(C_4H_9$-$n)_2]_2$. 11,55 г хлорангидрида β-изоамилоксивинилфосфиновой кислоты прибавлено к 28 г н.дибутиламина. Выделено 10,3 г вещества с т. кип. 192—193° (2 мм); n_D^{20} 1,4665; d_4^{20} 0,9249.

Найдено %: N 6,87; 6,91
$C_{23}H_{49}PO_2N_2$. Вычислено %: N 6,73

Тетраметилдиамид β-феноксивинилфосфиновой кислоты C_6H_5 — O — — CH = CHPO $[N(CH_3)_2]_2$. 11,85 г хлорангидрида β-феноксивинилфосфиновой кислоты было прибавлено к 9,5 г диметиламина. Выход продукта 6,5 г (50% от теорет.); т. кип. 145° (2 мм); n_D^{20} 1,4658; d_4^{20} 1,1199.

Найдено %: N 10,90; 11,06
$C_{12}H_{19}O_2PN_2$. Вычислено %: N 11,02

Тетраэтилдиамид β-феноксивинилфосфиновой кислоты C_6H_5 — O — — CH = CHPO $[N(C_2H_5)_2]_2$. Из 14,5 г диэтиламина и 11,85 г хлорангидрида β-феноксивинилфосфиновой кислоты было выделено вещества 9 г (58% от теорет.) с т. кип. 132° (1 мм); d_4^{20} 1,0402; n_D^{20} 1,5200.

Найдено %: N 8,94; 8,98
$C_{16}H_{27}O_2N_2$. Вычислено %: N 9,03

Тетрабутилдиамид β-феноксивинилфосфиновой кислоты C_6H_5OCH = = CHPO $[N(C_4H_9$-$n)_2]_2$. 12,5 г тетрабутилдиамида β-феноксивинилфосфиновой кислоты было приготовлено из 27 г дибутиламина и 11,85 г

хлорангидрида β-феноксивинилфосфиновой кислоты с т. кип. 213° (0,5 мм); n_D^{20} 1,5060; d_4^{20} 0,9886.

Найдено %: P 7,39; 7,24
$C_{24}H_{43}PO_2N_2$. Вычислено %: P 7,34

Дипиперидид β-феноксивинилфосфиновой кислоты $C_6H_5OCH=CHPO(NC_5H_{10})_2$. К 16,52 г пиперидина прибавлено 11,85 г хлорангидрида β-феноксивинилфосфиновой кислоты. После проведения соответствующих операций было получено 10 г дипиперидида β-феноксивинилфосфиновой кислоты с т. кип. 202° (1 мм); n_D^{20} 1,5528; d_4^{20} 1,1193.

Найдено %: P 9,29; 9,23
$C_{18}H_{27}PO_2N_2$. Вычислено %: P 9,28

ВЫВОДЫ

Взаимодействием вторичных жирных аминов с хлорангидридами β-алкокси(фенокси)винилфосфиновых кислот были синтезированы следующие соединения: тетраметилдиамиды β-этоксивинилфосфиновой, β-изопропоксивинилфосфиновой, β-н.бутоксивинилфосфиновой и β-феноксивинилфосфиновой кислот; тетраэтилдиамиды β-этоксивинилфосфиновой, β-изопропоксивинилфосфиновой, β-н.бутоксивинилфосфиновой и β-феноксивинилфосфиновой кислот; тетрабутилдиамиды β-этоксивинилфосфиновой, β-н.пропоксивинилфосфиновой, β-изоамилоксивинилфосфиновой и β-феноксивинилфосфиновой кислот; дипиперидиды β-этоксивинилфосфиновой, β-бутоксивинилфосфиновой и β-феноксивинилфосфиновой кислот.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Michaelis, Ann. 293, 193 (1896).
2. A. Michaelis, Ann. 294, 1 (1896).
3. A. Michaelis, Ann. 326, 129 (1903).
4. A. Michaelis, Ann. 315, 43 (1901).
5. М. И. Кабачник, П. А. Российская, Н. Н. Новикова, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, № 1, 47.
6. П. А. Российская, М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, № 4, 389.
7. М. И. Кабачник, П. А. Российская, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 515.
8. A. Hamilton, US Patent 2,365,466 (1944); US patent 2, 382, 309 (1945).
9. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 4, 610.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

К. Н. АНИСИМОВ, Н. Е. КОЛОБОВА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 9. ПОЛНЫЕ ЭФИРЫ β-АЛКОКСИ(ФЕНОКСИ)-ВИНИЛТИОФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ

Как было показано в предыдущих сообщениях [1—2], хлорангидриды β-алкокси(фенокси)винилфосфиновых кислот довольно легко вступают в реакции со спиртами и вторичными аминами, образуя в первом случае полные эфиры, во втором — тетраалкилдиамиды β-алкокси(фенокси)винилфосфиновых кислот. Хлорангидриды β-алкокси(фенокси)винилтиофосфиновых кислот значительно инертнее и не вступают в реакцию ни со спиртами, ни с аминами в условиях, ранее описанных нами для синтеза эфиров и тетраалкилдиамидов непредельных фосфиновых кислот.

Полные эфиры β-алкокси(фенокси)винилтиофосфиновых кислот мы получили действием хлорангидридов на алкоголяты натрия в избытке спирта. В таких условиях было синтезировано несколько соединений, перечень которых приведен в таблице. Хлорангидриды β-алкокси(фенокси)винилтиофосфиновых кислот мы получали по разработанному нами способу [3]. Все полученные эфиры — прозрачные жидкости, не растворимые в воде, но растворимые в эфире, бензоле, ацетоне и других органических растворителях.

Таблица

Формула вещества	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$C_2H_5—O—CH=CHPS(OCH_3)_2$	86(1)	1,4852	1,1373
i-$C_3H_7—O—CH=CHPS(OCH_3)_2$	95(1)	1,4780	1,1035
n-$C_4H_9—O—CH=CHPS(OCH_3)_2$	107(1)	1,4790	1,1018
$C_6H_5—O—CH=CHPS(OCH_3)_2$	151(2)	1,5331	1,1945
$C_2H_5—O—CH=CHPS(OC_2H_5)_2$	107(3)	1,4879	1,0970
i-$C_3H_7—O—CH=CHPS(OC_2H_5)_2$	105(1)	1,4741	1,0510
n-$C_4H_9—O—CH=CHPS(OC_2H_5)_2$	117(1)	1,4705	1,0687
$C_6H_5—O—CH=CHPS(OC_2H_5)_2$	159(2)	1,5375	1,1263

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диметиловый эфир β-этоксивинилтиофосфиновой кислоты $C_2H_5 — O — CH = CHPS(OCH_3)_2$. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой помещено 50 мл абсолютного метилового спирта и 2,3 г натрия. К полученному метилату натрия при охлаждении и перемешивании постепенно прибавлено 10,2 г хлорангидрида β-этоксивинилтиофосфиновой кислоты. По окончании прибавления

хлорангидрида смесь перемешивалась в течение 3 час., а затем оставлена на ночь. На следующий день к смеси прибавлено 100 мл абсолютного эфира и при перемешивании смесь прогрета 2 часа на водяной бане при 55—60°. После прогревания эфирный слой слит, осадок дважды промыт эфиром. Фильтрат высушен над Na_2SO_4 и разогнан в вакууме. Выделено 6,5 г вещества (60% от теорет.) с т. кип. 86° (1 мм); n_D^{20} 1,4852; d_4^{20} 1,1373.

Найдено %: P 15,81; 15,72
$C_6H_{13}O_3PS$. Вычислено %: P 15,81

Диметиловый эфир β-изопропоксивинилтиофосфиновой кислоты i-$C_3H_7—O—CH=CHPS(OCH_3)_2$. Хлорангидрид β-изопропоксивинилтиофосфиновой кислоты в количестве 10,95 г был разбавлен равным объемом абсолютного метилового спирта и прибавлен при охлаждении и перемешивании к метилату натрия, который был приготовлен из 50 мл абсолютного метилового спирта и 2,3 г натрия. Выделено вещества 9,7 г (86% от теорет.) с т. кип. 101° (2 мм); n_D^{20} 1,4780; d_4^{20} 1,1035.

Найдено %: P 14,73; 14,69
$C_7H_{15}O_3PS$. Вычислено %: P 14,76

Диметиловый эфир β-н.бутоксивинилтиофосфиновой кислоты n-$C_4H_9—O—CH=CHPS(OCH_3)_2$. К метилату натрия, приготовленному из 2,3 г металлического натрия и 56 мл абсолютного метилового спирта, прибавлено 11,65 г хлорангидрида β-н.бутоксивинилтиофосфиновой кислоты, растворенного в 12 мл абсолютного метилового спирта. Выделено чистого продукта 9,1 г (70% от теорет.) с т. кип. 107° (1 мм); n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 1,1018.

Найдено %: P 13,88; 13,81
$C_8H_{17}O_3PS$. Вычислено %: P 13,83

Диметиловый эфир β-феноксивинилтиофосфиновой кислоты $C_6H_5—O—CH—CHPS(OCH_3)_2$. 12,65 г хлорангидрида β-феноксивинилтиофосфиновой кислоты в 20 мл абсолютного эфира прибавлено к метилату натрия, приготовленному из 50 мл абсолютного метилового спирта и 2,3 г металлического натрия. Выделено 9 г сырого продукта, при разгонке которого в вакууме получено 6,6 г продукта (50% от теорет.) с т. кип. 151° (2 мм); n_D^{20} 1,5531; d_4^{20} 1,1945.

Найдено %: P 12,59; 12,60
$C_{10}H_{13}O_3PS$. Вычислено %: P 12,70

Диэтиловый эфир β-этоксивинилтиофосфиновой кислоты $C_2H_5—O—CH=CHPS(OC_2H_5)_2$. К этилату натрия, приготовленному из 2,3 г натрия и 60 мл абсолютного этилового спирта прибавлено 10,2 хлорангидрида β-этоксивинилтиофосфиновой кислоты. Выделено 6,2 г вещества (50% от теорет.) с т. кип. 100° (1 мм); n_D^{20} 1,4879; d_4^{20} 1,0970.

Найдено %: P 13,87; 13,64
$C_8H_{17}O_3PS$. Вычислено %: P 13,83

Диэтиловый эфир β-изопропоксивинилтиофосфиновой кислоты i-$C_3H_7—O—CH=CHPS(OC_2H_5)_2$. 10,95 г хлорангидрида β-изопропоксивинилтиофосфиновой кислоты прибавлено к этилату натрия, приготовленному из 50 мл абсолютного этилового спирта и 2,3 г натрия. Выделено 8 г вещества (63% от теорет.) с т. кип. 105° (1 мм); n_D^{20} 1,4741; d_4^{20} 1,0510.

Найдено %: P 13,07; 12,89
$C_9H_{19}O_3PS$. Вычислено %: P 13,02

Диэтиловый эфир β-н.бутоксивинилтиофосфиновой кислоты $n\text{-}C_4H_9-O-CH=CHPS(OC_2H_5)_2$. К этилату натрия, приготовленному из 2,3 г натрия и 80 мл абсолютного этилового спирта, прилито 11,65 г хлорангидрида β-н.бутоксивинилтиофосфиновой кислоты. Выделено 8 г вещества (60% от теорет.) с т. кип. 107° (1 мм): n_D^{20} 1,4705; d_4^{20} 1,0687.

Найдено %: P 12,27; 12,29
$C_{10}H_{21}O_3PS$. Вычислено %: P 12,30

Диэтиловый эфир β-феноксивинилтиофосфиновой кислоты $C_6H_5-O-CH=CHPS(OC_2H_5)_2$. 12,65 г хлорангидрида β-феноксивинилтиофосфиновой кислоты прибавлено к этилату натрия, приготовленному из 2,3 г металлического натрия и 50 мл абсолютного этилового спирта. Выделено 12 г сырого продукта, после разгонки которого получено 7,8 г вещества (75% от теорет.) с т. кип. 139° (2 мм); n_D^{20} 1,5375; d_4^{20} 1,1263.

Найдено %: P 11,43; 11,44
$C_{12}H_{17}O_3PS$. Вычислено %: P 11,39

ВЫВОДЫ

При действии дихлорангидридов β-этоксивинилтиофосфиновой, β-изопропоксивинилтиофосфиновой, β-н.бутоксивинилтиофосфиновой и β-феноксивинилтиофосфиновой кислот на метилат и этилат натрия в среде спирта были получены диметиловые и диэтиловые эфиры β-этокси-, β-изопропокси-, β-н. бутокси- и β-феноксивинилтиофосфиновых кислот.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 2, 240.
2. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 4, 665.
3. К. Н. Анисимов Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 5, 797.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

Б. А. АРБУЗОВ, К. В. НИКОНОРОВ и Г. М. ВИНОКУРОВА

НЕКОТОРЫЕ ЭФИРЫ ДИТИОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ КАК ИНСЕКТИЦИДЫ

Как известно, производные тиофосфорных кислот находят широкое применение в сельском хозяйстве в качестве эффективных средств для борьбы со многими видами вредных насекомых. Из многочисленных представителей этого класса широко известны триметилтиофосфат, диэтилнитрофенилтиофосфат (паратион, тиофос), диэтил-4-метил-7-оксикумарилтиофосфат (потазан) [1] и др. Большой интерес представляет β-этилмеркаптоэтилдиэтилтиофосфат, известный под названием «систокс» [2]. Это соединение, обладая сравнительно слабым контактным действием, является хорошим инсектицидом внутрирастительного (системного) действия. „Систокс" может быть с успехом употреблен для борьбы с нематодами [3].

В последнее время возрос интерес к смешанным эфирам дитиофосфорной кислоты. Эти вещества, обладая достаточно высокой инсектицидной активностью, являются более безопасными для теплокровных животных и человека, чем эфиры фосфорной и тиофосфорной кислот [4]. Из этих соединений практическое применение в сельском хозяйстве нашел O,O-диметил-S-1,2-дикарбэтоксиэтилдитиофосфат («малатон») [5].

В 1952 и 1953 гг. было описано несколько эфиров дитиофосфорной кислоты общей формулы $(RO_2)P(S)SCH(R')XR''$, где X = O или S, R, R′, R″ — алифатические или ароматические радикалы. Все они оказались сильными инсектицидами [6].

В настоящем сообщении излагается синтез соединений типа

$$(RO)_2P(S)SCH(CH_3)SC_2H_5, \quad \text{где} \quad R = CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7,\ C_4H_9 \text{ и } i\text{-}C_4H_9.$$

Оказалось, что эти вещества легко могут быть получены реакцией конденсации соответствующих диалкилдитиофосфорных кислот с уксусным альдегидом и этилмеркаптаном согласно уравнению:

$$(RO)_2P(S)SH + CH_3CHO + HSC_2H_5 = (RO)_2P(S)SCH(CH_3)SC_2H_5 + H_2O.$$

Полученные соединения представляют собой бесцветные, с неприятным запахом жидкости. Низшие эфиры (до пропилового включительно) перегоняются в вакууме (2—3 мм рт. ст.) с частичным разложением; бутиловые эфиры при разгонке разлагаются нацело. Основные константы полученных соединений представлены в табл. 1.

Инсектицидная активность полученных соединений испытывалась на амбарном долгоносике. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, первые два соединения обладают большей инсектицидной активностью, чем последующие. В целом же полученные эфиры являются довольно слабыми инсектицидами. Испытания полученных соединений на инсектицидность выполнены в токсикологической лаборатории КФАН СССР М. А. Кудриной.

Таблица 1

Формула вещества	Т. кип. в °C (p в мм рт.ст)	d_4^{20}	n_D^{20}	Выход в %
$(CH_3O)_2P(=S)SCH(CH_3)SC_2H_5$	82—83 (4)	1,1788	1,5320	28,7
$(C_2H_5O)P(=S)SCH(CH_3)SC_2H_5$	118—119 (3)	1,1347	1,5240	39,6
То же (сырой)	—	1,1351	1,5230	70,9
$(C_3H_7O)_2P(=S)SCH(CH_3)SC_2H_5$	122—128 (4)	1,0929	1,5130	49,3
$(C_4H_9O_2)P(=S)SCH(CH_3)SC_2H_5$ (сырой)	—	1,0600	1,5085	73,5
$(i\text{-}C_4H_9O)_2P(=S)SCH(CH_3)SC_2H_5$ (сырой)	—	1,0522	1,5060	67,6

Таблица 2

Формула вещества	Концентрация в %	Гибель амбарного долгоносика в %
$(CH_3O)_2P(=S)SCH(CH_3)SC_2H_5$	0,1	25 через 7 суток
	0,5	65 то же
	1	85 »
$(C_2H_5)_2P(=S)SCH(CH_3)SC_2H_5$ (сырой)	0,1	32 »
	0,5	100 через 3 суток
	1	100 через 2 суток
$(C_3H_7O)_2P(=S)SCH(CH_3)SC_2H_5$	0,1	12 через 7 суток
	0,5	16 то же
	1	18 »
$(C_4H_9O)_2P(=S)SCH(CH_3)SC_2H_5$ (сырой)	0,1	12 »
	0,5	20 »
	1	24 »
$(i\text{-}C_4H_9O)_2P(=S)SCH(CH_3)SC_2H_5$ (сырой)	0,1	6 »
	0,5	10 »
	1	12 »

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие уксусного альдегида и этилмеркаптана на диметилдитиофосфорную кислоту

В трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром, мешалкой и капельной воронкой, помещалась смесь продуктов, состоящая из 20 г диметилдитиофосфорной кислоты и 8,1 г этилмеркаптана. К охлажденной смеси (до —10°) при непрерывном перемешивании

прикапывалось 5,5 г уксусного альдегида с такой скоростью, чтобы температура не поднялась выше 0°. По окончании прикапывания перемешивание продолжалось еще 2 часа при комнатной температуре. После того как весь альдегид был прибавлен, наблюдалось образование воды (~2 мл). Эта вода отделялась, органический слой подвергался перегонке в вакууме. Чистый $(CH_3O)_2P(S)SCH(CH_3)SC_2H_5$ имеет т. кип. 82—83° (4 мм); n_D^{20} 1,5320; d_4^{20} 41,1788; выход 28,70% от теорет.

Найдено %: P 12,95; 12,60
$C_6H_{15}S_3O_2P$. Вычислено %: P 12,6

Действие уксусного альдегида и этилмеркаптана на диэтилдитиофосфорную кислоту

Опыт 1. К смеси, состоящей из 15 г диэтилдитиофосфорной кислоты и 5,01 г меркаптана, прибавлялось 3,5 г уксусного альдегида. Выделяющаяся вода связывалась 2 г пятиокиси фосфора Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение получаса и затем разгонялась в вакууме из арбузовской колбы. В результате разгонки был выделен продукт с т. кип. 118—119° (3 мм); n_D^{20} 1,5240; d_4^{20} 1,1347; выход 39,6%.

Найдено %: P 12,18; 11,78; S 35,24
$C_8H_{19}O_2S_3P$. Вычислено %: P 11,31; S 35,04

Опыт 2. Реакция проводилась аналогично предыдущей. В реакцию бралось 20 г диэтилдитиокислоты, 4,7 г уксусного альдегида и 6,6 г этилмеркаптана. Полученный продукт реакции промывался 10%-ным раствором соды и затем водой. Промытый продукт сушился хлористым кальцием и анализировался. Полученный продукт имеет: n_D^{20} 1,5230; d_4^{20} 1,1351

Найдено %: P 11,26; 11,19; S 35,22; 35.01
$C_8H_{19}O_2S_3P$. Вычислено %: P 11,31; S 35,06

Действие уксусного альдегида и этилмеркаптана на дипропилдитиофосфорную кислоту

В реакцию было взято 20 г $(C_3H_7O)_2PSSH$, 5,9 г C_2H_5SH и 4,1 г CH_3CHO. Перемешивание реакционной смеси производилось при комнатной температуре в течение 4 час. В результате разгонки выделено две фракции: первая — не вступившая в реакцию дипропилдитиофосфорная кислота, вторая — искомый эфир с т. кип. 122—128 (4 мм); n_D^{20} 1,5130; d_4^{20} 1,0929. Выход искомого продукта составлял 49% от теорет.

Найдено %: P 10,99; 10,92
$C_{10}H_{23}O_2PS_3$. Вычислено %: P 10,26

Действие уксусного альдегида и этилмеркаптана на дибутилдитиофосфорную кислоту

Продукт синтезировался аналогично предыдущему опыту, исходя из 10 г дибутилдитиофосфорной кислоты, 2,5 г этилмеркаптана и 1,8 г уксусного альдегида. Продукт реакции промывался 10%-ным водным раствором соды и водой, сушился хлористым кальцием и анализировался. Получен продукт с n_D^{20} 1,5085; d_4^{20} 1,060. Выход 73,5% от теорет.

Найдено %: P 9,46; 9,35
$C_{12}H_{27}S_3PO_2$. Вычислено %: P 9,4

Попытка перегнать вещество в вакууме (1—2 мм) не удалась; при температуре бани ~ 150° начинается разложение.

Действие уксусного альдегида и этилмеркаптана на диизобутилдитиофосфорную кислоту

Как и в предыдущем опыте, в реакцию было взято 10 г диизобутилдитиофосфорной кислоты, 2,5 г этилмеркаптана и 1,8 г уксусного альдегида. Продукт реакции при вакуум-перегонке разлагается; его очистка заключалась в отмывке полученного соединения водой с последующим высушиванием хлористым кальцием. Выход вещества 67,6% от теорет.; n_D^{20} 1,5060; d_4^{20} 1,0522.

Найдено %: P 9,50; 9,22

$C_{12}H_{27}S_3O_2P$. Вычислено %: P 9,4

ВЫВОДЫ

1. Реакцией конденсации диалкилдитиофосфорных кислот с уксусным альдегидом и этилмеркаптаном синтезировано пять неописанных в литературе смешанных эфиров дитиофосфорной кислоты.
2. Изучена инсектицидная активность синтезированных соединений на амбарном долгоносике.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило
1.VI. 1954

ЛИТЕРАТУРА

G. Schrader, Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen, Weinheim, 1951.
R. Jefferson, J. Econ. Entomol. 44, 1021 (1951).
P. Miller, Agric. Chemicals, 6, (6), 63, 103 (1951).
Agric. Chemicals 6, I, 53, 83 (1951).
I. Schread, Chem. Abstr., 46, 217 (1952). J. Econ. Entomol., 45, 761 (1952).
O. Hoon a. P. H. Moss, Chem. Abstr., 8322 (1952); Chem. Z. 14, 2182 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

Б. А. АРБУЗОВ и О. Д. САМОЙЛОВА

ДЕЙСТВИЕ ГАЛОИДОВ НА ЭФИРЫ СУРЬМЯНИСТОЙ КИСЛОТЫ

Для эфиров фосфористой и мышьяковистой кислот характерна реакция присоединения. Но если эфиры фосфористой кислоты при действии галоидов превращаются по схеме арбузовской перегруппировки в производные пятивалентного фосфора [1], то мышьяковистые эфиры образуют с галоидами только продукты присоединения [2].

Эфиры сурьмянистой кислоты обладают парой необобщенных электронов у сурьмы, потому должны быть также способны, в какой-то мере, к реакциям присоединения.

Результаты проведенных нами реакций показывают, что этиловый и бутиловый эфиры сурьмянистой кислоты легко присоединяют хлор и бром с образованием продуктов присоединения.

Триалкоксидигалоидостибины при нагревании разлагаются. Триалкоксидихлорстибины разлагаются с выделением хлористого алкила, простого эфира и треххлористой сурьмы. Триалкоксидибромстибины разлагаются сложнее с выделением простого эфира, бромистого алкила, спирта, эфира карбоновой кислоты, трехбромистой сурьмы. Такое сложное разложение триалкоксидибромстибинов можно объяснить, вероятно, следующими свойствами сурьмянистых эфиров. Ранее было установлено, что сложноэфирную конденсацию альдегидов, по Тищенко, могут вызывать, кроме алкоголятов алюминия и цинка, в большей или меньшей степени алкоголяты Zr, Ti, Sn^{IV}, Sb^{III}, Sb^{V}; алкоголяты этих же металлов обладают свойством восстановления альдегидов до спиртов [3].

В 1952 г. Несмеяновым с сотрудниками было найдено [4], что действие галоидов на алкилортотитанаты сопровождается выделением спирта и сложного эфира и образованием диалкилдигалоидтитаната. Спирт и сложный эфир образуются за счет своеобразного диспропорционирования двух алкоксильных остатков с одновременным получением эквимолекулярных количеств спирта и альдегида. Последний претерпевает сложноэфирную конденсацию, по Тищенко, в присутствии алкилортотитаната.

Учитывая способность эфирных производных кислот сурьмы вызывать сложноэфирную конденсацию альдегидов и восстанавливать альдегиды до спиртов, нам кажется возможным предположить, что сложное разложение триалкоксидибромстибинов протекает частично по схеме, предложенной Несмеяновым для алкилортотитанатов:

$$SbBr_2(OCH_2R)_3 \rightarrow SbBr_2(OCH_2R) + 2RCH_2O\cdot;$$
$$2RCH_2O\cdot \rightarrow RCH_2OH + RCHO;$$
$$RCHO \rightarrow RCOOCH_2R;$$
$$RCHO \rightarrow RCH_2OH;$$
$$SbBr_2(OCH_2R) \rightarrow SbOBr + RCH_2Br.$$

Восстанавливающее действие и способность триалкоксидибромстибинов вызывать сложноэфирную конденсацию альдегидов подтверждены нами на опыте с бензальдегидом и изомасляным альдегидом. При эти

еакциях были выделены эфиры соответствующих кислот и спирты. По-
ие продолжительного кипячения бензальдегида в спиртовом растворе с
риэтоксидихлорстибином при разгонке был выделен только бензаль-
егид.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие хлора на этиловый эфир сурьмянистой кислоты. В колбу
30 г этилового эфира сурьмянистой кислоты в растворе хлороформа
5 г) пропускался ток сухого хлора до привеса 7,5 г при охлаждении
негом. Ввиду гидролитической нестойкости сурьмянистых эфиров все
еакции проводились без доступа влаги воздуха. По окончании реакции
лороформ отгонялся в небольшом вакууме при температуре водяной
ани 45—50°. После перекристаллизации из эфира триэтоксидихлорсти-
ин имел т. пл. 50—53°.

Найдено %: Sb 36,67; 36,51; Cl 21,92; 22,08
$C_6H_{15}O_3Cl_2Sb$. Вычислено %: Sb 37,18; Cl 21,68

30 г триэтоксидихлорстибина подвергалось термическому разложению
колбе с елочной насадкой и уловителями.

При нагревании масляной бани до 100° кристаллический продукт
асплавился, но легко кипящих фракций не выделилось; при 145—150°
ачинается бурное разложение. В уловителе была собрана низкокипя-
ая жидкость, физические константы которой определить не удалось
орит зеленоватым пламенем). Выход жидкости 2,1 г, или 7,0% к взя-
ому количеству, Полученный продукт является хлористым этилом.
емпература кипения по литературным данным 12,5° [5]. Собрана дру-
ая жидкая функция в количестве 6,8 г, или 22,8%, с т. кип. 34—36°,
оторая является этиловым эфиром.

После термического разложения остается пористая твердая масса в
оличестве 18,8 г, или 60,2%, из которой перегонкой при температуре
16—118° (10 мм) было выделено кристаллическое белое вещество в коли-
естве 2,6 г, или 8,6%, т. пл. 70—72°, которое является треххлористой
урьмой. Литературные данные: т. кип. 223°, т. пл. 73° [6].

Действие брома на этиловый эфир сурьмянистой кислоты. В колбу
обратным холодильником помещалось 30 г этилового эфира сурьмяни-
ой кислоты в растворе хлороформа и осторожно прибавлялся бром
8,6 г) при охлаждении снегом. Каждая капля брома мгновенно обес-
вечивалась, при добавлении последнего количества обесцвечивание прохо-
ило труднее. После окончания реакции хлороформ удалялся в небольшом
акууме при температуре водяной бани 45—50°. Оставшаяся густая
елтоватая масса, которая сушилась в вакуум-эксикаторе, закристалли-
овывалась. Кристаллическое вещество, промытое эфиром, высушенное,
мело т. пл. 64—67°.

Найдено %: Sb 29,20; 29,70
$C_6H_{15}O_3Br_2Sb$. Вычислено %: Sb 29,21

45 г кристаллического вещества (продукта присоединения брома к
иловому эфиру сурьмянистой кислоты) подвергались термическому раз-
ожению.

При нагревании масляной бани до 110° кристаллический продукт
олько расплавляется, но нет ни одной капли легко кипящей жидкости
а стенках колбы. При 130—135° масляной бани начинается бурное раз-
ожение со вспениванием. Всего собрано жидкой фракции, при темпера-
уре от 60 до 158°, 19 г; в колбе остается пористая твердая масса
1,5 г). При разгонке жидких продуктов получено:

Фр. I, т. кип. 37—40°; 8,5 г
Фр. II, т. кип. 45—75°; несколько капель
Фр. III, т. кип. 77—79°; 4,1 г
Фр. IV, т. кип. 52—65° (14 мм); 2,9 г

На 8,5 г фракции I (т. кип. 37—40°) действовали несколькими каплями серной кислоты в колбе с обратным холодильником. Из полученного продукта был выделен бромистый этил с т. кип. 38—39° в количестве 5,1 г (теоретически необходимо 11,7 г); этилового эфира при реакции выделяется ~3 г.

Фракция II с т. кип. 77—79°, имеет d_4^{20} 0,8005; температура плавления эфира *p*-нитробензойной кислоты этого вещества 56—57°. Выделено 4,1 г.

По этим данным фракция II является этиловым спиртом. Литературные данные: т. кип. 78,3°; d_4^{20} 0,7893; этиловый эфир *p*-нитробензойной кислоты т. пл. 57° [7].

Фракция IV была перегнана повторно и выделено 2,2 г вещества с т. кип. 53—65° (14 мм); d_4^{20} 1,5059; n_d^{20} 1,4592; найдено *MR* 30,33; вычислено *MR* 30,16. Вещество раздражает слизистые оболочки глаз. Эта фракция является этиловым эфиром бромуксусной кислоты. Литературные данные: т. кип. 168,7°; n_d^{13} 1,4542; d_4^{13} 1,5141 [8].

Действие хлора на бутиловый эфир сурьмянистой кислоты. В колбу с 25 г бутилового эфира сурьмянистой кислоты при охлаждении водой пропускался ток сухого хлора до привеса 5,2 г. Образуется густая желтоватая жидкость; d_4^{20} 1,4073.

Найдено: %: Sb 30,33; 29,91
$C_{12}H_{27}O_3Cl_2Sb$. Вычислено %: Sb 29,57

27 г трибутоксидихлорстибина подвергались термическому разложению в колбе с дефлегматором; при температуре масляной бани 130—135° начинается бурное разложение. Собраны следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 75—79°; 3,7 г
Фр. II, т. кип. 139—142°; 7,1 г

После термического разложения остается черная пористая масса в количестве 14,2 г, или 52,6%, из которой было выделено белое кристаллическое вещество 2,12 г с т. кип. 114—115° (8 мм), т. пл. 70—72° являющееся треххлористой сурьмой.

Фракция I после вторичной перегонки имела т. кип. 77—78°; d_4^{20} 0,8862; является хлористым бутилом. Литературные данные: т. кип. 79—97°; d_0^{14} 0,8972 [9].

Фракция II после вторичной перегонки имела т. кип. 46—47° (14 мм); d_4^{20} 0,7814; n_d^{20} 1,4054; является дибутиловым эфиром. Литературные данные: т. кип. 140,9°; d_4^0 0,7841 [10].

Действие брома на бутиловый эфир сурьмянистой кислоты. На 25 г бутилового эфира сурьмянистой кислоты действовали осторожно при охлаждении бромом (11,7 г). Каждая капля брома мгновенно обесцвечивалась. В результате реакции образовалась густая красноватая жидкость, которая при охлаждении не закристаллизовалась; d_4^{20} 1,7052.

Найдено %: Sb 24,80; 24,51
$C_{12}H_{27}O_3Br_2Sb$ Вычислено %: Sb 24,88

36 г трибутоксидибромстибина подвергались термическому разложению. При температуре масляной бани 125—130° начинается бурное разложение. Всего отогнано 18 г жидкой фракции при 74—153°, остаток — по-

ристая твердая, черная масса в количестве 17,9 г или 46,8%. Из этой массы выделено 1,2 г белого кристаллического вещества с т. кип. 165—168° (4 мм), т. пл. 95—97°, которое является трехбромистой сурьмой. Литературные данные: т. пл. 94°, т. кип. 280° [6]. Жидкая фракция подвергалась разгонке с елочным дефлегматором. Получено:

Фр. I, т. кип. 74—82°; 1,1 г
Фр. II, т. кип. 85—104°; 2,2 г
Фр. III, т. коп. 113—117°; 10,2 г
Фр. IV, т. кип. 42—45° (12 мм); 2,1 г
Фр. V, т. кип. 56—62° (12 мм), 1,6 г

Фракции были перегнаны вторично. Получено: фракция I с т. кип. 75—78°, 0,8 г, или 2,2%; d_4^{20} 0,8296; с парадинитрофенилгидразином дает красноватый осадок. Фракция является масляным альдегидом. Литературные данные: т. кип. 75°; d_4^{20} 0,8170; n_D^{20} 1,38433 [11]. Фракция II с т. кип. 101—104°, 1,6 г, или 4,4%; d_4^{20} 1,2667; n_D^{20} 1,4314, является бромистым бутилом. Литературные данные: т. кип. 99,88°; d_0^{20} 1,299 [9]. Фракция III с т. кип. 114—117°; 10,4 г, или 28,9%; d_4^{20} 0,8151; n_D^{20} 1,4012, является бутиловым спиртом. Литературные данные: т. кип. 116,7°; d_4^{20} 0,8099; n_D^{20} 1,39909 [12]. Фракция IV с т. кип. 43—44° (12 мм); 1,6 г, или 4,4%; d_4^{20} 0,7809; n_D^{20} 1,4042, является дибутиловым эфиром. Литературные данные: т. кип. 140,9°; d_4^0 0,7841 [10]. Фракция V с т. кип. 58—61° (12 мм), 0,9 г, или 2,5%; d_4^{20} 0,8784; n_D^{20} 1,4086, является бутиловым эфиром масляной кислоты; найдено *MR* 40,32; вычислено *MR* 40,97. Литературные данные: т. кип. 164,8°; d_{20}^{20} 0,8717 [9].

Действие дибромтриэтоксистибина на бензальдегид. 25 г спиртового раствора бензальдегида (т. кип. 67—68° при 11 мм) и 3 г триэтоксидибромстибина кипятились в колбе с обратным холодильником в течение 25 час. Через 2 часа в реакционной смеси появляется белый осадок, количество которого увеличивается к концу реакции. После окончания реакции выпавший белый осадок отцентрифугирован, вес его равен 2,6 г. Спиртовый раствор продуктов реакции подвергался разгонке. После вторичной перегонки были выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 66—67° (11 мм); 14,3 г
Фр. II, т. кип. 86—87° (11 мм); 2,8 г
Фр. III, т. кип. 90—91° (11 мм); 2,4 г

Фракция I по температуре кипения является не вошедшим в реакцию бензальдегидом; возвратилось его обратно 67,2%. Фракция II с т. кип. 86—87° (11 мм); d_4^{20} 1,0428; n_D^{20} 1,5342; 2,8 г, или 11,2%, является бензиловым спиртом. Литературные данные: т. кип. 204,5—205,5°; n_D^{20} 1,53955; d_4^{20} 1,0429 [13].

Фракция III с т. кип. 90—91° (11 мм); d_4^{20} 1,0497; n_D^{20} 1,5049; 2,4 г, или 9%, является этиловым эфиром бензойной кислоты. Литературные данные: т. кип. 211,2°; d_4^{15} 1,0509; n_D^{15} 1,5079 [14].

После первого фракционирования остается черная кристаллическая масса. После перекристаллизации из лигроина выделено более кристаллическое вещество, которое слегка желтеет на воздухе. Температура плавления вещества после нескольких перекристаллизаций 63—64°; по температуре плавления оно является фениловым эфиром *m*-бромбензойной кислоты. Выход сырого продукта 1,2 г. Литературные данные: т. пл. 65° [15].

Действие трибутоксидибромстибина на изомасляный альдегид. 30 г изомасляного альдегида и 5 г трибутоксидибромстибина помещались

в запаянную трубку. Реакция между взятыми веществами начинается при комнатной температуре, так как реакционная смесь значительно разогревается, исчезает окраска брома и появляется белый осадок. Изомасляный альдегид с трибутоксидибромстибином нагревался в запаянной трубке в течение 6 час. при 90—100°. Образовавшийся осадок был отцентрифугирован; фильтрат подвергался разгонке. После повторной перегонки были выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 64—66°; 20,2 г
Фр. II, т. кип. 106—112°; 1,8 г
Фр. III, т. кип. 144—148°; 3,5 г
Остаток 5 г

Фракция I по температуре кипения является не вошедшим в реакцию изомасляным альдегидом. Фракция II с т. кип. 106—112°; d_4^{20} 0,8034, является изобутиловым спиртом. Литературные данные: т. кип. 108,39°; d_0^{18} 0,8003 [16]. Фракция III с т. кип. 144—148°; d_4^{20} 0,8728, является изобутиловым эфиром изомасляной кислоты. Литературные данные: т. кип. 146,6°; d_4^{20} 0,87495 [17].

Действие трибутоксидихлорстибина на бензальдегид. Спиртовой раствор 30 г бензальдегида и 3 г трибутоксидихлорстибина кипятились в колбе с обратным холодильником в течение 25 час. За это время в реакционной смеси не произошло никаких изменений. При разгонке продуктов реакции были выделены исходные вещества.

ВЫВОДЫ

1. Хлор и бром легко присоединяются к сурьмянистым эфирам, образуя продукты присоединения.

2. Термическое разложение триалкоксидибромстибинов протекает более сложно, чем триалкоксидихлорстибинов. Триалкоксидихлорстибины разлагаются с выделением хлористого алкила, простого эфира и треххлористой сурьмы, а триалкоксидибромстибины — с выделением бромистого алкила, простого эфира, спирта и эфира карбоновой кислоты.

3. Триалкоксидибромстибины обладают способностью вызывать сложноэфирную конденсацию альдегидов, по Тищенко, и восстанавливать их.

Научно-исследовательский институт
им. А. М. Бутлерова
Казанского государственного университета
им. В. И. Ульянова — Ленина

Поступило
9.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Меншуткин, Ann. 139, 343 (1886); H. Wichelhaus, Ann. 6, 257 (1868).
2. I. M. Crafts, Bull. 2 14, 101 (1870).
3. H. Meerwein u. die Mitarb., J. prakt. Chem. 147, 211 (1936).
4. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, О. В. Ногина, Изв. АН СССР, ОХН 1951, № 5, 518.
5. А. Е. Арбузов, О строении фосфористой кислоты и ее производных, С.-П., 1905.
6. Д. И. Менделеев, Основы химии, т. 2, 1928 г., стр. 369.
7. I. W. Winkler, Ber. 38, 3615 (1905); Д. И. Менделеев, Ann. Physik 138, 103, (1869); I. Wiebrand, F. Beilstein, Ann. 128, 268 (1863).
8. W. H. Perkin, J. Chem. Soc. 65, 427 (1894).
9. E. Linnemann, U. Zotta, Ann. 161, 197 (1872).
10. P. Dobriner, Ann. 243, 8 (1888).
11. А. Е. Чичибабин, Ber. 37, 188 (1904); I. W. Brühl, Ann. 203, 18 (1880).
12. R. Schiff, Ann. 220, 101 (1883); I. W. Brühl, Ann. 203, 16 (1880).
13. R. Schiff, Ber. 19, 561 (1886).
14. A. Liben, A. Possi, Ann. 158, 168 (1871).
15. Hr. F. Mügge, Jahrber. u. d. Fortschr. 676 (1879); 357 (1880).
16. E. Linnemann, Ann. 160, 238 (1871).
17. E. Elsässer, Ann. 218, 335 (1883).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

Б. А. АРБУЗОВ и В. М. ЗОРОАСТРОВА

СИНТЕЗ ЭФИРОВ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ РАДИКАЛЫ

ООБЩЕНИЕ 5. ЭФИРЫ ФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ С ДИГИДРОКУМАРИНОВЫМ РАДИКАЛОМ

Настоящая работа является составной частью цикла работ по синтезу изучению свойств эфиров фосфиновых кислот, содержащих в своем оставе гетероциклические группировки [1,2, 3, 4].

Синтез эфиров фосфиновых кислот с фосфиновой группой в гетероцикле осуществлялся нами путем, впервые найденным Арбузовым и Пудовиком [5] на примере присоединения диэтилфосфористой кислоты к етоксихлорпентенам и в дальнейшем развитым в работах Пудовика. Диалилфосфористые кислоты в присутствии алкоголятов натрия присоединяются к α, β-непредельным кетонам, давая эфиры γ-кетофосфиновых ислот. В случае кумарина и его гомологов можно было ожидать аналогичного присоединения с образованием эфиров 4-фосфон-3,4-дигидрокумарина

$$\text{(кумарин: CO, O)} + (RO)_2P\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown H} \rightarrow \text{(дигидрокумарин: } CH{-}P(O)(OR)_2,\ CH_2,\ CO,\ O)$$

Как показали проведенные опыты, диалкилфосфористые кислоты присоединяются (при действии алкоголятов натрия как катализаторов) к куарину и 4-метилкумарину, давая эфиры фосфондигидрокумарина. Поожение фосфонгруппы в дигидрокумариновом ядре нами указывается о аналогии с продуктами присоединения диалкилфосфористых кислот α, β-непредельным кетонам. Значительно менее вероятным является рисоединение диалкилфосфористых кислот по карбонильной группе ли с разрывом лактонного кольца.

Для проверки этих возможностей нами были проведены опыты присодинения диэтилфосфористой кислоты к 3,4-дигидрокумарину, которые али отрицательный результат. Несмотря на жесткие условия были выдеены обратно исходные вещества. На основании полученных результатов ожно считать, что присоединение диалкилфосфористых кислот идет по – C = C-связи.

Омылением полученных эфиров фосфондигидрокумарина и фосфон-4-етилдигидрокумарина соляной кислотой были получены соответствуюие кислоты 4-фосфон-3,4-дигидрокумарин с т. пл. 218—220° и 4-фосфон-метил-3,4-дигидрокумарин с т. пл. 192—193°. Константы полученных оединений и выходы приведены в таблице.

Необычайную легкость взаимодействия с диэтилфосфористой кислоой обнаружил 3-ацетилкумарин. Так, при нагревании до 120° 3-ацетил-

Таблица

Формула вещества	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	d_0^{20}	n_D^{20}	MR найдено	MR вычислено	Выход в %
$O{=}P(OCH_3)_2$ — CH — CH_2 — CO — O (с бензольным кольцом)	190—195 (7)	1,3038	1,5303	60,70	59,71	19,6
$O{=}P(OC_2H_5)_2$ — CH — CH_2 — CO — O (с бензольным кольцом)	200—203 (6—6,5)	1,2255	1,5150	69,91	68,93	17
$O{=}P(OC_4H_9)_2$ — CH — CH_2 — CO — O (с бензольным кольцом)	223 (7—7,5)	1,1302	1,5015	88,75	87,42	18,3
CH_3, $O{=}P(OC_2H_5)_2$ — C — CH_2 — CO — O (с бензольным кольцом)	196—198 (5)	1,2131	1,5205	74,77	73,57	24
CH_3, $O{=}P(OC_4H_9)_2$ — C — CH_2 — CO — O (с бензольным кольцом)	215—218 (5—5,5)	1,1273	1,5070	93,42	92,14	24,3
$O{=}P(OH)_2$ — CH — CH_2 — CO — O (с бензольным кольцом)	Т. пл. 218—220 (из смеси этилацетата и бутилацетата)					

Таблица (продолжение)

Формула вещества	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	d_0^{20}	n_D^{20}	MR найдено	MR вычислено	Выход в %
CH_3, O, $P(OH)_2$, C, CH_2, CO, O	Т. пл. 192—193 (бесцветные иглы из этилацетата)					
O, $P(OC_2H_5)_2$, CH, $CH-COCH_3$, CO, O	Т. пл. 146—149°					

кумарина и диэтилфосфористой кислоты с небольшим количеством этилата натрия реакция закончилась в течение 2 час. Получен кристаллический продукт с т. пл. 146—149° (из метилового спирта), по анализу отвечающий продукту присоединения 1 моля диэтилфосфористой кислоты к 1 молю ацетилкумарина.

Нам не удалось получить фенилгидразона из продукта присоединения диэтилфосфористой кислоты к 3-ацетилкумарину, в то время как сам ацетилкумарин легко дает с фенилгидразином кристаллический фенилгидразон с т. пл. 182—183°. Не исключена возможность присоединения диэтилфосфористой кислоты по карбонильной группе ацетильного радикала. Формула полученного соединения в таблице дана предположительно.

Обращает на себя внимание тот факт, что найденные величины молекулярных рефракций сильно разнятся от вычисленных теоретически. Величина отклонения почти постоянная и достигает 1—1,3 единиц.

Помещенные в таблице соединения 2 и 7 были испытаны на инсектицидность на амбарном долгоносике. Испытания показали, что последняя очень незначительна.

Нами был проведен ряд опытов по взаимодействию диэтилдитиофосфорной кислоты с кумарином, но положительных результатов не получено. При известных условиях, очевидно, взаимодействие происходит, но выделить индивидуальное вещество не удается вследствие разложения продукта реакции при перегонке в вакууме 10—14 мм. Также не дали положительных результатов и опыты по взаимодействию диэтилфосфористой кислоты с 2,6-диметилпироном. В аналогичных условиях реакции продуктов присоединения получено не было.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Взаимодействие диметилфосфористой кислоты с кумарином

В колбочку Арбузова помещались эквивалентные количества кумарина (5,8 г) и диметилфосфористой кислоты (4,4 г). Растворение кумарина в диметилфосфористой кислоте сопровождалось понижением температуры с 19 до 15°. После прибавления к смеси 10 капель концентрированного раствора метилата натрия в метиловом спирте почти весь кумарин

растворился и образовался прозрачный раствор. Последний нагревался на масляной бане при 110—120° в течение 20 час. По внешнему виду продукты реакции представляли собой густую жидкость цвета слабого чая. Перегонка в вакууме (после добавления нескольких капель ледяной уксусной кислоты) дала следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 65—72° (15 мм); 2 г
Фр. II, т. кип. 135—155° (7 мм); 2 г (закристаллизовалась в холодильнике)
Фр. III, т. кип. 155—195° (7 мм); 2,8 г

Фракция III перегонялась еще раз. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. 143—190° (7 мм); 0,3 г
Фр. II, т. кип. 190—195° (7 мм); 2 г (19,6% от теорет.)

Последняя фракция исследована более подробно; n_D^{20} 1,5303; d_0^{20} 1,3038; найдено *MR* 60,70; вычислено *MR* 59,71. Полученный продукт представлял собой очень густую жидкость, растворимую в бензоле, эфире, не растворимую в воде.

Найдено %: P 11,63
$C_{11}H_{13}O_5P$. Вычислено %: P 12,10

Омыление полученного продукта. 0,8 г продукта нагревались в запаянной трубке с 10 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1) при 100° в течение 5 час. Содержимое трубки выпаривалось на водяной бане с неоднократным добавлением воды до полного удаления хлороводорода. Полученный кристаллический продукт был перекристаллизован из смеси этилацетата и бутилацетата (1 : 4). Выделены бесцветные кристаллы в виде тонких игл, которые при нагревании до 200° становятся светлосерыми, а при 218—220° плавятся в коричневую жидкость. Жидкость растворяется в воде, метиловом и этиловом спиртах, ацетоне и эфирах уксусной кислоты.

Найдено %; P 13,08
$C_9H_9O_5P$. Вычислено %: P 13,59

2. Взаимодействие диэтилфосфористой кислоты с кумарином

В реакцию взято 7 г кумарина (т. пл. 68—70°) и 7,4 г диэтилфосфористой кислоты. При внесении кумарина в диэтилфосфористую кислоту наблюдалось частичное растворение его с небольшим охлаждением на 2—3°. К смеси прибавлено 10 капель раствора этилата натрия (разогревания не было), после чего смесь нагревалась на масляной бане при 120° в течение 6 час. При охлаждении выпали кристаллы кумарина. После добавления 10 капель раствора алкоголята нагревание продолжалось при 125—135° 6 час. Затем смесь была нейтрализована ледяной уксусной кислотой и перегнана в вакууме. Получено:

Фр. I, т. кип. 67—71° (10 мм); 3,6 г
Фр. II, т. кип. 145—155° (10 мм); 3,0 г (продукт закристаллизовался в холодильнике; оказался исходным кумарином)
Фр. III, т. кип. 165—198° (4,5 мм); 4,2 г
Остаток в колбе 3 г

Из фракции III после вторичной разгонки получен продукт с т. кип. 200—203° (6—6,5 мм); выход 2,5 г (~17% от теорет.); n_D^{20} 1,5150; d_0^{20} 1,2255; найдено *MR* 69,91; вычислено *MR* 68,93. Продукт — маслянистая бесцветная жидкость, растворимая в органических растворителях, не растворимая в воде.

Найдено %: P 11,03; 11,39
$C_{13}H_{17}O_5P$. Вычислено %: P 10,91

По данным анализа полученный продукт является продуктом присоединения одной молекулы диэтилфосфористой кислоты к молекуле кумарина.

Омыление продукта реакции. 1 г продукта нагревался с 10 мл разведенной соляной кислоты (1 : 1) в запаянной трубке, помещенной в кипящую водяную баню, в течение 6,5 час. После выпаривания воды и удаления хлороводорода нагреванием на водяной бане получен кристаллический продукт, слегка окрашенный в грязнорозовый цвет (~1 г). Последний был перекристаллизован из смеси этилацетата и бутилацетата с применением активированного угля; т. пл. 218—220°.

3. Взаимодействие дибутилфосфористой кислоты с кумарином

В колбочку Арбузова помещалось 3,5 г кумарина и 4,7 г ди-н. бутилфосфористой кислоты (растворение сопровождалось понижением температуры на 3°). После прибавления 8—10 капель насыщенного раствора бутилата натрия в бутиловом спирте смесь нагревалась при 130—140° 6,5 час. и при 145—155° 10 час. Содержимое представляло собой густую жидкость, окрашенную в цвет крепкого чая. После нейтрализации ледяной уксусной кислотой продукт перегонялся в вакууме. Получены фракции:

Фр. I, т. кип. 108—132° (8 мм); 2,4 г (смесь исходных веществ)
Фр. II, т. кип. 132—145° (8 мм); 1,1 г (в основном кумарин кристаллизовался в холодильнике)
Фр. III, т. кип. 223° (7—7,5 мм); 1,5 г (18,3% от теорет.)

Фракция III — густая жидкость, слегка окрашенная в желтый цвет; по свойствам напоминает предыдущий продукт; n_D^{20} 1,5015; d_0^{20} 1,1302; найдено *MR* 88,75; вычислено *MR* 87,42

Найдено %: P 9,52; 9,58
$C_{17}H_{25}O_5P$. Вычислено %: P 9,11

Омыление продукта. 0,7 г продукта и 10 мл разбавленной соляной кислоты (1 : 1) кипятились с обратным холодильником в течение 3 час. После обычной обработки продукт омыления перекристаллизовывался из смеси этилацетата и бутилацетата (4 : 1). Выделены бесцветные кристаллы, идентичные ранее полученным омылением продуктов присоединения диметилфосфористой кислоты и диэтилфосфористой кислоты к кумарину (т. пл. 218—220°; смешанная проба плавилась при 218—219,5°).

4. Взаимодействие диэтилфосфористой кислоты с 4-метилкумарином

4-Метилкумарин был получен конденсацией фенола и ацетоуксусного эфира по методике, описанной ранее [6]. 9 г 4-метилкумарина и 7,7 г диэтилфосфористой кислоты нагревались на водяной бане с 10 каплями спиртового раствора этилата натрия в течение 6 час. и при 120—125° — в течение 4 час. После добавления к смеси нескольких капель ледяной уксусной кислоты продукты реакции разгонялись в вакууме. Получено

Фр. I, т. кип. 65—68° (9 мм); 4,3 г
Фр. II, т. кип. 160—172° (5 мм); 2,3 г (в холодильнике закристаллизовался метилкумарин)
Фр. III, т. кип. 172—200° (5 мм); 7 г

Остаток — густой коричневый, смолистый. Фракция III перегонялась вторично. Получено:

Фр. I, т. кип. 174—196° (5 мм); небольшое количество
Фр. II, т. кип. 196—198° (5 мм) (с небольшим разложением)

Фракция II — густое масло, не растворимое в воде, но хорошо растворимое в эфире, бензоле, ацетоне и других органических растворителях; n_D^{20} 1,5205; d_0^{20} 1,2131; найдено *MR* 74,77; вычислено *MR* 73,57; выход 4 г, или 24% от теорет.

Найдено %: 10,55; 10,35
$C_{14}H_{19}O_5P$. Вычислено %: 10,39

Омыление продукта. 2 г продукта реакции и 15 мл соляной кислоты (1 : 1) нагревались 6 час. в запаянной трубке, помещенной в водяную баню. Содержимое трубки выпаривалось на водяной бане с многократным добавлением воды до полного удаления хлороводорода. После испарения всей воды масса закристаллизовалась. Вес кристаллов — 1,9 г (продукт омыления окрашен в грязновишневый цвет). После двукратной перекристаллизации из уксусноэтилового эфира с активированным углем получены бесцветные иголочки с двойной точкой плавления. При нагревании до 108—110° кристаллы начинают «мокнуть»; при дальнейшем нагревании (120—125°) снова становятся твердыми и окончательно плавятся в точке при 192—193°. Продукт растворяется в воде и спирте, нагретом этилацетате и бутилацетате, ацетоне; плохо растворяется в бензоле, эфире; не растворяется в петролейном эфире.

Найдено %: P 12,56; 12,60
$C_{10}H_{11}O_5P$. Вычислено %: P 12,80

5. Взаимодействие дибутилфосфористой кислоты с 4-метилкумарином

3,2 г 4-метилкумарина и 3,88 г ди-н. бутилфосфористой кислоты с несколькими каплями бутилата натрия в бутиловом спирте нагревались при 135—140° 6,5 час. После добавления 5—6 капель ледяной уксусной кислоты продукт реакции перегонялся в вакууме. В результате двукратной перегонки выделена фракция с т. кип. 215—218° (5—5,5 мм) (небольшое разложение) 1,7 г (24,3% от теорет.); n_D^{20} 1,5070; d_0^{20} 1,1283; найдено *MR* 93,42; вычислено *MR* 92,14. Продукт реакции представляет собой густую жидкость, растворимую в органических растворителях.

Найдено %: P 8,26
$C_{18}H_{27}O_5P$. Вычислено %: P 8,75

Омыление продукта реакции. 0,7 г вещества и 10 мл соляной кислоты (1 : 1) кипятились с обратным холодильником 3 часа до исчезновения масла. После выпаривания на водяной бане получен твердый продукт, который очищался перекристаллизацией из этилацетата (бесцветные иглы). Температура плавления смешанной пробы с продуктом омыления аналогичного этилового эфира депрессии не дала.

6. Взаимодействие диэтилфосфористой кислоты с ацетилкумарином

Ацетилкумарин (т. пл. 123° из спирта) получался конденсацией салицилового альдегида с ацетоуксусным эфиром в присутствии пиперидина [7]. Смесь эквимолекулярных количеств ацетилкумарина (9 г) и диэтилфосфористой кислоты (6,6 г) с 8 каплями насыщенного спиртового раствора этилата натрия нагревалась в колбочке Арбузова на масляной бане при температуре 120°. Спустя 2 часа при охлаждении колбы содержимое ее целиком затвердело в очень плотную массу, окрашенную в коричневый цвет (чтобы извлечь продукт реакции, пришлось разбить колбу). Полученный продукт перекристаллизовывался из абсолютного метилового спирта с активированным углем. Выделены кристаллы с т. пл. 146—149°. Получить кристаллы с более резкой точкой плавления не удалось, очевидно, ввиду возможной переэтерификации при кристаллизации из метилового спирта. После плавления продукт уже больше не кристаллизовался, а оставался в виде густой жидкости. Применение других растворителей для этой цели не дало желаемых результатов. Продукт растворялся в горячем спирте, немного в горячей воде, хорошо в бензоле и этилацетате, не растворялся в петролейном эфире

Найдено %: P 9,85; 9,74
$C_{15}H_{19}O_6P$. Вычислено %: P 9,50

Попытка получить фенилгидразон действием фенилгидразина на продукт реакции в ледяной уксусной кислоте не дала положительных резуль-

атов, хотя чистый ацетилкумарин в тех же условиях очень легко давал енилгидразон с т. пл. 182—183°.

Омыление продукта реакции. 2 г вещества и 18 мл оляной кислоты (1 : 1) нагревались с обратным холодильником 3 часа. Прозрачный раствор испарялся в чашечке на водяной бане до полного далсния хлороводорода. При охлаждении содержимое чашечки затвер-ело в очень твердую глянцевитую массу, которую не удалось перекри-таллизовать, несмотря па то, что были испытаны все обычные раствори-ели. Растертая в ступке масса представляла собой порошок, окрашен-ый в грязнофиолетовый цвет. Продукт изменялся при нагревании до 25°, при дальнейшем повышении температуры краснел.

Найдено %: P 12,03; 12,05
$C_{11}H_{11}O_6P$. Вычислено %: P 11,47

7. Опыты с дигидрокумарином

Гидрокумарин получался восстановлением кумарина амальгамой на-рия [8] и перегонкой полученной мелилотовой кислоты. Температура ипения полученного дигидрокумарина 269—271°; n_D^{20} 1,5595. Литера-урные данные: т. кип. 272°. Дигидрокумарин идентифицировался по-учением его дибромида; т. пл. 104—106°; литературные данные 106°.

Опыт 1. 5 г дигидрокумарина и 4,65 г диэтилфосфористой кислоты агревались в колбочке Арбузова с 10 каплями раствора этилата натрия ри 125—135° в течение 17 час. После трехкратной разгонки выделены братно исходные продукты. Вышекипящих фракций не обнаружено.

Опыт 2. 9,7 г дигидрокумарина и 9,04 г диэтилфосфористой кис-оты нагревались с 15 каплями раствора этилата натрия при 150—155° 0,5 час. В результате ряда разгонок получено 7,5 г диэтилфосфористой ислоты [т. кип. 75—80° (14 мм)] и 6,7 г дигидрокумарина (т. кип. 268—72°; n_D^{20} 1,5590). В перегонной колбе — незначительный остаток густой оричневой смолы.

8. Опыты с 2,6-диметилпироном

Опыт 1. 4,4 г (1 моль) γ-пирона и 4,9 г диэтилфосфористой кислоты . моль) с 12—15 каплями насыщенного раствора этилата натрия нагре-ались на водяной бане 7,5 час. При охлаждении смеси выпали кристаллы -пирона. Нагревание продолжалось при 130° в течение 14 час. Содержи-ое колбы представляло собой густую смолистую коричневую жидкость, ри перегонке которой получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 75—80° (10 мт); 2,5 г
Фр. II, т. кип. 80—125° (10—14 мм)

ракция II частью закристаллизовывалась; получено 1,8 г 2,6-диметил-пирона. При дальнейшем повышении температуры происходило разло-ение; разрежение упало до 16 мм. В перегонной колбе остался блестя-ий черный углистый продукт (2 г), напоминающий антрацит.

Опыт 2. 4,85 г 2,6-диметил-γ-пирона и 5,4 г диэтилфосфористой ислоты с 12 каплями раствора этилата натрия нагревались при 110—20° 4 дня (~30 час.). При охлаждении реакционной смеси выпадал оса-ок γ-пирона (2,8 г; т. пл. 131—132°). Перегонка в вакууме дала фракции:

). I, т. кип. 68—78° (8—7,5 мм); 4 г; n_D^{20} 1,4075 (нечистая диэтилфосфористая кислота)
). II, т. кип. 108—115 (8—7,5 мм); небольшое количество (2,6 диметил-γ-пирона)

колбе черный остаток. Реакция не прошла.

9. Взаимодействие диэтилдитиофосфорной кислоты с кумарином

Опыт 1. 4,1 г диэтилдитиофосфорной кислоты и 3,1 г кумарина агревались на водяной бане 6 час. При охлаждении реакционной смеси

выпали желтые кристаллы, которые оказались кумарином, загрязненны серой (т. пл. 68—70°). В смесь прибавлено 10 капель раствора алкоголят натрия, и нагревание продолжалось еще 6 час. При разгонке продукто реакции в вакууме выделены исходные вещества. Вышекипящих фракци не было; реакция не прошла.

Опыт 2. 7,3 г кумарина и 9,3 г диэтилдитиофосфорной кислоты 15 мл сухого бензола нагревались в запаянной трубке при 120—125° в те чение 7 час. Содержимое трубки представляло собой жидкость, сильн окрашенную в черный цвет. При разгонке продуктов реакции выделен 3 г диэтилдитиофосфорной кислоты с т. кип. 109—112° (9 мм) и 4 г фра ции с т. кип. 145—148° (9 мм), которая закристаллизовалась в холодил нике в кристаллы желтого цвета; последние оказались кумарином, за грязненным серой. Дальнейшее нагревание сопровождалось разложением В остатке — смолистый продукт.

Опыт 3. 7,3 г кумарина и 9,3 г диэтилдитиофосфорной кислот нагревались в колбочке с обратным холодильником при 150° 15 ми Содержимое окрасилось в желтый цвет. При перегонке вы делено 1,5 г фракции с т. кип. 37—42°; n_D^{20} 1,4368, по константам близк стоящей к этилмеркаптану. Литературные данные: т. кип. 37°; n 1,4305. При дальнейшей перегонке в вакууме получены следующие фракци

Фр. I, т. кип. 115—126° (14 мм); небольшое количество диэтилдитиофосфорно кислоты
Фр. II, т. кип. 126—152° (14 мм); 3 г; желтая жидкость, из которой частью вы кристаллизовался кумарин, т. пл. 67—69°
Фр. III, т. кип. 152—155° (14 мм); 1,3 г; кумарин

В конце перегонки произошло разложение. В перегонной колбе остава лось много смолы.

ВЫВОДЫ

1. Диалкилфосфористые кислоты присоединяются под действием ал коголятов натрия к кумарину и 4-метилкумарину с образованием эфиро 4-фосфон-3,4-дигидрокумарина и 4-метил-4-фосфон-3,4-дигидрокумари соответственно.

2. Опыты присоединения диэтилфосфористой кислоты к 2,6-диметил пирону и диэтилтиофосфорной кислоты — к кумарину не дали полож тельных результатов.

Химический научно-исследовательский институт им. А. М. Бутлерова Казанского университета им. Ульянова-Ленина

Поступило 18.VI.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов и Б. П. Луговкин, ЖОХ 21, 1869 (1951).
2. Б. А. Арбузов и Б. П. Луговкин, ЖОХ 22, 1193 (1952).
3. Б. А. Арбузов и Б. П. Луговкин, ЖОХ, 22, 1199 (1952).
4. Б. А. Арбузов и В. М. Зороастрова, Изв. АН СССР, ОХН 1954, № 806.
5. Б. А. Арбузов и А. Н. Пудовик, Изв. АН СССР, ОХН 1949, 522.
6. Сб. «Синтезы органических препаратов» 3, 1952, стр. 305.
7. E. Knoevenagel, Ber. 31, 732 (1898).
8. R. Fittig, Ann. 226, 356 (1884).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

И. Л. КНУНЯНЦ, О. В. КИЛЬДИШЕВА и Е. Я. ПЕРВОВА

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕРКАПТОАМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 9. СИНТЕЗ α-АЦИЛАМИНО-β-ПРОПИОТИОЛАКТОНОВ

Несмотря на значительные успехи в синтезе полипептидов с заранее заданным порядком сцепления аминокислот, получение смешанных полипептидов, содержащих в цепи, помимо обычных α-аминокислот, меркаптоаминокислоты, остается трудно доступным. Число полипептидов подобного рода очень ограниченно. Еще менее изучены полипептиды, состоящие только из меркаптоаминокислот. Так, известны: *l*-цистил-*l*-цистин, полученный гидролизом соответствующего дикетопиперазина [1], полицистин, полученный нагреванием *l*-цистил-бис-N-карбоксиангидрида [2], поли-S-бензилцистеин [3], полученный из N-карбоксиангидрида S-бензил-*l*-цистеина, *l*-метионил-*l*-метионин и *l*-метионил-*l*-метионил-*l*-метионин, полученные азидным методом из N-карбобензилоксиметионина [4].

Из дипептидов, содержащих свободные меркаптогруппы, известен лишь цистеинил-цистеин. Полипептиды β,β-диметилцистеина и других меркаптоаминокислот остаются неизученными.

Осложнения в синтезе полипептидов подобного рода вызываются реакционной способностью меркаптоаминокислот, требующих для пептидного синтеза, помимо предварительной блокировки аминогрупп, также и блокировки сульфгидрильных групп. Удаление защитных групп из полученных полипептидов может быть осуществлено лишь с трудом. Обычным приемом блокировки сульфгидрильной группы является ее бензолирование; бензильная группа удаляется из готового полипептида восстановлением натрием в жидком аммиаке. Как показано в предыдущих сообщениях, в случае β,β-диметилцистеина блокировка аминогрупп (ацилированием) трудностей не представляет и может быть легко осуществлена даже без предварительной защиты сульфгидрильной группы [5].

Среди общих методов синтеза пептидов (из дикетопиперазинов, галоидангидридов, азидов и др.) наибольшее распространение за последнее время получил метод ацилирования при помощи смешанных и N-карбоксиангидридов аминокислот, причем чаще всего употребляются смешанные ангидриды N-ациламинокислот с эфирами угольной кислоты. Иллюстрацией возможностей этого метода является синтез цикло-*d*-лейцилглицилглицина с выходом в 37% [6], а также синтез циклического октапептида [7], оказавшегося по своим химическим и физическим свойствам тождественным природному гормону окситоцину.

Приложение этого метода к меркаптоациламинокислотам неизбежно должно было привести к образованию смешанного ангидрида (I):

$$\begin{array}{c} R\quad R' \\ \diagdown\diagup \\ C-SH \\ | \\ CH-NHCOR^2 \\ | \\ COOH \end{array} \xrightarrow[N(C_2H_5)_3]{ClCOOR^3} \begin{array}{c} R\quad R_1' \\ \diagdown\diagup \\ C-SH \\ | \\ CH-NHCOR^2 \\ | \\ CO\cdot O\cdot COOR^3 \end{array} \qquad (I)$$

Дальнейшие изменения смешанного ангидрида (I), помимо возможной симметризации (II), могло происходить в двух конкурирующих направлениях с образованием пятичленной системы — оксазолона (III) или четырехчленной системы — β-тиолактона (IV):

$$\left(\begin{array}{l} R\ \ R' \\ \ \diagdown\diagup \\ \ \ C-SH \\ \ \ | \\ \ \ CH-NHCOR^2 \\ \ \ | \\ \ \ CO- \end{array}\right)_2 O \ \ (II) \qquad \begin{array}{l} R\ \ R' \\ \ \diagdown\diagup \\ \ \ C-SH \\ \ \ | \\ \ \ CH-N \\ \ \ |\qquad \| \\ \ OC\quad C-R^2 \\ \ \ \ \diagdown\ \diagup \\ \ \ \ \ \ O \end{array} \ \ (III) \qquad \begin{array}{r} R\ \ R_1 \\ \diagdown\diagup\ \ \\ C-S \\ |\quad\ | \\ R^2CO-NH-CH-CO \end{array} \ \ (IV)$$

$$R^2 = H, CH_3, CH_2C_6H_5, CH_2NHCOCH_2C_6H_5$$

Исследование показало, что N-ацильные производные β,β-диметилцистеина легко реагируют в безводных растворителях с хлоругольным эфиром в присутствии оснований, причем уже при температуре —5° исчезает реакция на сульфгидрильную группу с $FeCl_3$*. При доведении температуры до комнатной начинается бурное выделение углекислого газа.

Полученные в результате реакции хорошо кристаллизующиеся вещества, по анализу соответствующие продуктам ангидратизации N-ацильных производных диметилцистеина, не содержат сульфгидрильной группы (отрицательная реакция с иодом, инфракрасный спектр); при термическом разложении они выделяют сероокись углерода с образованием N-изобутенилациламида, последующий гидролиз которого приводит к альдегиду изомасляной кислоты:

$$\begin{array}{r} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\diagup\quad \\ C-S \\ |\quad | \\ RCO-NH-CH-CO \end{array} \xrightarrow{\text{пиролиз}} SCO\uparrow + \begin{array}{r} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\diagup \\ C \\ \| \\ RCO-NH-C \end{array} \xrightarrow{\text{гидролиз}} \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \ \diagdown\diagup \\ \ \ CH \\ \ \ | \\ \ \ C\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}} \end{array}$$

Таким образом, эти соединения являются α-ациламино-β-тиолактонами — производными нового класса β-тиолактонов, недавно полученных Луньковой, Кильдишевой и Кнунянцем [8].

Этот пример представляет еще один случай легкого образования четырехчленных циклов. Тиолактоны этого типа были получены из N-формил-, N-ацетил-, N-фенацетил-, N-фенацетурил-β,β-диметилцистеинов (см. таблицу). Как показал эксперимент, тиолактон можно получать и в одну стадию: например, прямым ацилированием β,β-диметилцистеина смешанным ангидридом фенацетуровой и угольной кислот в присутствии избытка хлоругольного эфира был получен соответствующий тиолактон

$$\begin{array}{r} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\diagup\quad \\ C-SH \\ |\qquad \\ H_2N-CH-COOH \end{array} \xrightarrow[ClCOOR,\ N(C_2H_5)_3]{HOOCCH_2NHCOCH_2C_6H_5} \begin{array}{r} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\diagup\quad \\ C-S \\ |\quad | \\ C_6H_5CH_2CONHCH_2CONH-CH-CO \end{array}$$

Для того чтобы эту реакцию остановить на стадии образования N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеина, необходимо при получении смешанного ангидрида фенацетуровой и угольной кислот брать строго эквивалентное количество хлоругольного эфира; выход N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеина в этом случае достигает 70%.

---

* Ранее установлено, что N-ацильные производные β,β-диметилцистеина, у которых водород карбоксильной группы блокирован, не показывают свободной меркаптогруппы обычной реакцией с $FeCl_3$; в этих случаях сульфгидрильную группу можно обнаружить лишь реакцией с иодом [5].

Таблица

α-Ациламино-β, β-диметилпропиотиолактоны

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C-S \\ |\qquad | \\ RCO-NH-CH-CO \end{array}$$

R	Т. пл. в °С	Выход в %	Анализ: вычислено в % C	H	S	N	найдено в % C	H	S	N
H—	93—96	51	45,28	5,66	20,12	8,80	45,27	5,42	19,86	8,98
CH_3—	129—130	77	48,00	6,41	18,50	8,09	48,80	6,22	18,18	8,16
$C_6H_5CH_2$—	129—131	99	62,65	6,26	12,85	5,62	62,20	6,07	12,62	5,60
$C_6H_5CH_2CO$—NHCH_2—	194—195	99	58,82	5,88	10,45	9,15	59,10	5,80	10,61	9,22

В противоположность приведенным выше случаям превращение N-нзоилдиметилцистеина в этих же условиях осуществляется по конкурующему направлению, ведущему не к получению тиолактонов, а к образованию 2-фенил-4-изопропилиденоксазолона. Отщепление сероводода здесь может быть объяснено образованием сопряженной системы. тественно, что это направление реакции становится основным при дейзии галоидных ацилов на ациламиномеркаптокислоты, сульфгидрильгруппа которых блокирована; при этом благодаря невозможности разования тиолактонов получаются ненасыщенные оксазолоны (А):

$$\begin{array}{c} CH_3 \diagdown \\ \quad C - CH - COOH \\ CH_3 \diagup\ | \qquad | \\ \quad SR \quad NHCOR' \end{array} \xrightarrow[N(C_2H_5)_2]{ClCOOR} \begin{array}{c} CH_3 \diagdown \\ \quad C{=}C - CO \\ CH_3 \diagup\ \ \ | \qquad | \\ \qquad N \quad O \\ \qquad \diagdown \diagup \\ \qquad C \\ \qquad | \\ \qquad R' \end{array} \qquad (A)$$

$R = CH_3, C_6H_5CH_2$; $R' = C_6H_5, C_6H_5CH_2, C_6H_5CH_2CONHCH_2$

Так, из S-бензил-N-бензоил-, S-бензил-N-фенацетил-, S-метил-N-фенатурил-β,β-диметилцистеина при действии хлоругольного эфира в притствии триэтиламина были получены соответствующие ненасыщенные сазолоны.

Исследование свойств тиолактонов показало, что эти соединения устойвы: гидролиз их водой при комнатной температуре протекает очень дленно и в течение двух недель лишь 50% тиолактона превращается в N-ил-β,β-диметилцистеин. При нагревании с водой или бикарбонатом тиоктоны легко омыляются до соответствующих кислот, при этом вновь является реакция на меркаптогруппу с $FeCl_3$; при нагревании со спирм получаются сложные эфиры N-ацил-β,β-диметилцистеина. С анилином олактоны реагируют уже при комнатной температуре с образованием илидов. Алкоголиз в присутствии ацетата свинца приводит к соответзующим меркаптидам

$$\begin{array}{c} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ C-S \qquad H \qquad\ \ H \qquad\qquad H \\ |\qquad |-----------\ \text{и др.} \\ R-CO-NH-CH-CO \quad OH \quad NHC_6H_5 \quad OR \end{array}$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общая методика приготовления пропиотиолактонов из N-ацил-β,β-диметилцистеина. К раствору N-ацил-β,β-диметилцистеина (1 мол.) и триэтиламина (2 мол.) в сухом хлороформе при температуре —10° прибавляли при перемешивании охлажденный раствор изобутилового эфира хлоругольной кислоты (1,5 мол.) в сухом хлороформе (температура не должна быть выше —6°). Реакционную массу оставляли при температуре —6° до исчезновения реакции на сульфгидрильную группу, на что требуется 5—10 мин., после чего температуру доводили до комнатной (бурное выделение CO_2 наблюдалось уже при 0°) и раствор упаривали в вакууме. Сухой остаток растирали с эфиром, осадок отфильтровывали, хорошо промывали водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5, затем кристаллизовали.

Анилид N-формил-β,β-диметилцистеина. Из 0,17 г (0,001 мол. N-формил-β,β-диметилцистеина получали по вышеописанному способу α-формиламино-β,β-диметилпропиотиолактон, после исчезновения реакции на сульфгидрильную группу с $FeCl_3$, не выделяя тиолактона, прибавляли при температуре —5° раствор 0,09 г (0,001 мол.) анилина в сухом хлороформе. Реакционную массу оставляли на ночь при комнатной температуре. На следующий день раствор упаривали досуха и остаток последовательно промывали бикарбонатом, водой, разбавленной соляной кислотой, вновь водой, сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,1 г анилида N-формил-β,β-диметилцистеина с т. пл. 165—169 (из абсолютного спирта).

Найдено %: N 11,3
$C_{12}H_{16}O_2N_2S_2$. Вычислено %: N 11,1

Анилид N-ацетил-β,β-диметилцистеина. 0,25 г (0,0014 мол.) α-ацетиламино-β,β-диметилпропиотиолактона растворяли в 0,5 г (0,005 мол.) анилина. Реакционную массу оставляли до следующего дня при комнатной температуре. На следующий день осадок отфильтровывали, промывали последовательно 2*N* HCl, водой, раствором бикарбоната и вновь водой. Получено 0,38 г (выход количественный) анилида-N-ацетил-β,β-диметилцистеина с т. пл. 193—195° (из спирта).

Найдено %: C 58,45; H 6,80; S 11,92; N 10,71
$C_{13}H_{18}O_2N_2S$. Вычислено %: C 58,64; H 6,76; S 12,03; N 10,52

α-Фенацетуриламино-β,β-диметилпропиотиолактон.* а) 0,97 г (0,00 мол.) N-фенацетурил-β,β-диметилцистеина и 0,6 г (0,006 мол.) триэтиламина растворяли в 20 мл сухого $CHCl_3$ и при температуре —10° при перемешивании прибавляли охлажденный раствор 0,4 г (0,003 мол.) изобутилового эфира хлоругольной кислоты в сухом $CHCl_3$. Сейчас же выпадал обильный осадок тиолактона. Реакция на меркаптогруппу с $FeCl_3$ исчезает моментально. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,9 г (выход количественный) α-фенацетуриламино-β,β-диметилпропиотиолактона с т. пл. 191—19 (с разложением из абсолютного этилового спирта). Тиолактон не растворим в воде, эфире, хлороформе, бензоле, этилацетате, диоксане и плохо растворим в спирте.

Найдено %: C 59,1; H 5,80; S 10,60; N 9,20
$C_{15}H_{18}O_3N_2S$. Вычислено %: C 58,82; H 5,88; S 10,45; N 9,15

---

* Впервые предположение об образовании β-тиолактонов в реакции уксусного ангидрида с N-фенацетурилдиметилцистеином было высказано Зюсом [9], однако при этом им было выделено вещество с т. пл. 143°.

б) 0,62 г (0,003 мол.) фенацетуровой кислоты и 0,3 г (0,003 мол.) риэтиламина растворяли в 10 мл сухого $CHCl_3$ и при температуре –10°, при перемешивании, прибавляли 0,84 г (0,006 мол.) изобутилоого эфира хлоругольной кислоты. Затем через 5—10 мин. прибавляли хлажденный раствор 0,45 г (0,003 мол.) β,β-диметилцистеина в 3 мл N NaOH (0,003 мол.) и энергично перемешивали при охлаждении в ечение 15 мин. (выпадал обильный осадок тиолактона); перемешиваие продолжали еще 30 мин. при 20°. Осадок отфильтровывали, промыали $CHCl_3$ и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,45 г 50%) α-фенацетуриламино-β,β-диметилпропиотиолактона с т. пл. 170—81°; температура плавления после перекристаллизации из спирта 190—92°. Смешанная проба с полученным выше тиолактоном депрессии емпературы плавления не дает.

При подкислении щелочного раствора получено 0,1 г N-фенацетрилдиметилцистеина.

Реакции α-фенацетуриламино-β,β-диметилпропиотиолактона. а) С ацеатом свинца. 0,5 г (0,016 мол.) тиолактона растворяли при темпеатуре 40° в метиловом спирте, прибавляли 0,5 г ацетата свинца 0,0015 мол.) и кипятили 8 час. с обратным холодильником. Образоваийся черный осадок отфильтровывали; получено 60 мг (15%) серниетого свинца. Маточник упаривали в вакууме при комнатной температуре. Осадок желтого цвета хорошо промывали эфиром, спиртом, водой сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,5 г метилового фира N-фенацетурил-β,β-диметилцистеина в виде меркаптида свинца. При упаривании эфирно-спиртового маточника получено дополнительно ,1 г меркаптида. Общий выход меркаптида 0,6 г (85%). Полученный еркаптид кристаллизовали из диоксана, а затем из абсолютного спира. Температура плавления после высушивания в вакууме над P_2O_5 50° с разложением (смокает при 110°).

Найдено %: C 43,57; H 4,94; N 5,80; CH_3O 7,52
$C_{32}H_{42}O_8N_4S_2Pb$. Вычислено %: C 43,58; H 4,76; N 6,35; CH_3O 7,03

б) Пиролиз. α-Фенацетуриламино-β,β-диметилпропиотиолактон наревали при температуре, близкой к температуре плавления (190°) ри 2 мм остаточного давления в течение 20—30 мин. до прекращения азложения. Остаток растирали с эфиром и перекристаллизовывали из тилацетата.

Получено белое кристаллическое вещество с т. пл. 157—158° (N-изоутенилфенацетуриламид):

Найдено %: C 68,18; H 7,42; N 11,22
$C_{14}H_{18}N_2O_2$. Вычислено %: C 68,29; H 7,32; N 11,38

Для доказательства строения N-изобутенилфенацетуриламид гидролиовали $2N$ HCl в присутствии 2,4-динитрофенилгидразина. Выпавший садок отфильтровывали и перекристаллизовывали из спирта. Получен идразон с т. пл. 178—180°. Смешанная проба с 2,4-динитрофенилгидазоном изомасляного альдегида депрессии температуры плавления не ает.

2-Фенил-4-изопропилиденоксазолон. а) **из N-бензоил-β,β-диметилистеина.** 0,54 г (0,002 мол.) N-бензоил-β,β-диметилцистеина и ,4 г (0,004 мол.) триэтиламина растворяли в 5 мл сухого хлороформа при температуре —10° прибавляли охлажденный раствор 0,28 г),002 мол.) изобутилового эфира хлоругольной кислоты. Через 15 мин. емпературу доводили до комнатной и раствор упаривали досуха. Остаок экстрагировали эфиром; выход $HClN(C_2H_5)_3$ количественный. фирный раствор упаривали при комнатной температуре; маслянистый

остаток обрабатывали небольшим количеством спирта. Получено 0,28 (70%) 2-фенил-4-изопропилиденоксазолона с т. пл. 94—95°. Смешанна проба с 2-фенил-4-изопропилиденоксазолоном, полученным иным способо депрессии температур плавления не дает.

б) **из S-бензил-N-бензоил-β,β-диметилцистеина.** 0,34 г (0,001 мол S-бензил-N-бензоил-β,β-диметилцистеина и 0,1 г (0,001 мол.) триэтилами растворяли в 5 мл сухого хлороформа. При температуре —10° прибавля охлажденный раствор 0,14 г (0,001 мол.) изобутилового эфира хлоругольно кислоты в сухом хлороформе и оставляли при этой температуре на 5— мин. Температуру постепенно доводили до комнатной (при 0° появляе ся резкий запах бензилмеркаптана) и через 20 мин. раствор упаривали воздухе. Маслянистый остаток обрабатывали эфиром, осадок хлоргидра триэтиламина отфильтровывали (выход количественный), эфирный м точник упаривали в вакууме. Получено 0,25 г сухого остатка с сил ным запахом бензилмеркаптана. После перекристаллизации из водно ацетона получено 0,14 г (70%) 2-фенил-4-изопропилиденоксазолона т. пл. 93—96°. Смешанная проба с 2-фенил-4-изопропилиденоксазол ном, полученным из гиппуровой кислоты, депрессии температур плавл ния не дает.

S-метил-N-фенацетурил-β,β-диметилцистеин. 0,96 г (0,003 мол.) N-ф нацетурил-β,β-диметилцистеина растворяли в 8 мл 1*N* NaOH (0,003 мол и прибавляли 0,42 г (0,003 мол.) иодистого метила в 5 мл этилово спирта. Реакция на сульфгидрильную группу с $FeCl_3$ исчезает момен тально. Спирт удаляли в вакууме при комнатной температуре. Оста шийся водно-щелочной раствор экстрагировали эфиром, подкисляли ко центрированной HCl до кислой реакции на конго и оставляли на н сколько часов в рефрижераторе. Кристаллический осадок отфильтр вывали, промывали водой и сушили. Получено 0,6 г (60%) S-метил-N фенацетурил β,β-диметилцистеина с т. пл. 115—117° из смеси бензол—эти ацетат (3 : 1).

Найдено %: C 56,82; H 6,52; S 9,59
$C_{16}H_{22}O_4N_2S$. Вычислено %: C 56,80; H 6,50; S 9,46

2-Фенацетамидометилен-4-изопропилиденоксазолон. 0,34 г (0,001 мол S-метил-N-фенацетурил-β,β-диметилцистеина и 0,11 г (0,001 мол.) тр этиламина растворяли в 5 мл сухого хлороформа. При температуре —1 прибавляли охлажденный раствор 0,14 г (0,001 мол.) изобутилового эфи ра хлоругольной кислоты в сухом хлороформе. Через 5 мин. температу ру доводят до комнатной (уже при 0° наблюдается выделение метил меркаптана) и реакционную массу упаривали в вакууме. Маслянисты остаток при растирании с абсолютным эфиром затвердевает. Осадок о фильтровывали, промывали водой, сушили в вакуум-эксикаторе на P_2O_5. Получено 0,25 г (выход количественный) 2-фенацетамидометиле 4-изопропилиденоксазолона с т. пл. 121—122° (из абсолютного спирта Оксазолон хорошо растворим в этилацетате, спирте; не растворяется эфире, воде.

Найдено %: C 65,72; H 6,03; N 10,49
$C_{15}H_{16}O_3N_2$. Вычислено %: C 66,17; H 5,89; N 10,3

ВЫВОДЫ

1. N-ацильные производные-β,β-диметилцистеина при действии н них эфиров хлоругольной кислоты образуют с отличными выходам α-ациламино-β,β-диметилпропиотиолактоны. Исключением является N-бе зоил-β,β-диметилцистеин, который в тех же условиях отщепляет серово дород и превращается в 2-фенил-4-изопропилиденоксазолон.

2. Полученные новые тиолактоны при действии анилина образую соответствующие анилиды N-ацил-β,β-диметилцистеина.

3. S-алкильные (S-алкарильные) — N-ацильные производные β,β-диметилцистеина при попытке превращения их в оксазолоны действием хлоругольного эфира легко отщепляют меркаптаны и превращаются в 2-алкил(алкарил)-4-изопропилиденоксазолоны.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15. X. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Greenstein, J. Biol. Chem. 121, 9 (1937).
2. H. Jones, H. P. Lundgren, J. Am. Chem. Soc. 73, 5465 (1951).
3. E. P. Blakley, A. K. Sumner, Can. J. Technol. 30, 258 (1952).
4. M. Brenner, K. Pfister, Helv. 24, 2085 (1951).
5. И. Л. Кнунянц и М. Г. Линькова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 1, 62.
6. P. A. Boissonnas, J. Schumann, Helv. 35, 2229 (1952).
7. V. du Vigneaud, Ch. Ressler, J. Swan и др., J. Am. Chem. Soc. 75, 4879 (1953).
8. О. В. Кильдишева, М. Г. Линькова, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 3, 452.
9. O. Süs, Ann. 561, 31 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

И. Л. КНУНЯНЦ, О. В. КИЛЬДИШЕВА и Е. Я. ПЕРВОВА

ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕРКАПТОАМИНОКИСЛОТ

СООБЩЕНИЕ 10. НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПОЛИПЕПТИДОВ

Ранее было показано, что N-ацилированные производные диметил цистеина при действии ангидратизирующих агентов легко превраща ются в тиолактоны [1]. Дальнейшее исследование свойств новых тио лактонов показало, что они являются столь же реакционноспособными соединениями, как и смешанные ангидриды ациламинокарбоновых кис лот, и с их помощью впервые удалось осуществить синтез ди- и три пептидов β,β-диметилцистеина. Ацилирование β,β-диметилцистеина мож но проводить как с изолированными тиолактонами, так и без выделе ния их в чистом виде. В последнем случае выход дипептидов не пре вышал 40—50%. При ацилировании изолированными тиолактонами метилового эфира β,β-диметилцистеина в растворе этилацетата при 20 были получены метиловые эфиры N-ацетил- и N-фенацетил-β,β-диметил цистеинил-β,β-диметилцистеина с выходом в 70—80%:

$$\mathrm{RCO-NH-\underset{|}{CH}-CO}\ (\text{тиолактон: } \mathrm{C(CH_3)_2-S}) + \mathrm{H_2N-CH(C(CH_3)_2SH)-COOCH_3} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \mathrm{RCO-NH-CH(C(CH_3)_2SH)-CO-NH-CH(C(CH_3)_2SH)-COOCH_3}$$

Так же, как и в случае N-ацилированных производных эфиров β,β-диметилцистеина, эфиры N-ацилированных дипептидов диметилцис теина не обнаруживают сульфгидрильной группы с $FeCl_3$. При омы лении $2N$ раствором NaOH при температуре 40—50° они легко пре вращаются в соответствующие дипептиды с выходом в 60—70%.

Наиболее удобным методом получения одноименных дипептидов ока зался метод ацилирования β,β-диметилцистеина изолированным тио лактоном в водно-щелочной среде при температуре 25—35°. Выход ди пептидов при этом достигает 80—90%. Так же легко и с отлич ными выходами происходит ацилирование тиолактонами различных аминокислот, при этом были выделены следующие смешанные ди пептиды: бис-(N-фенацетил-β,β-диметилцистеинил)-цистин, N-фенаце тил-β,β-диметилцистеинилвалин и N-формил-β,β-диметилцистеинил-α-ала нин. Полученные дипептиды представляют собой бесцветные кристалли ческие соединения; меркаптогруппа в смешанных дипептидах откры вается только реакцией с иодом, так как карбоксильная группа диметилцистеина блокирована. Дальнейшие исследования показали,

то дипептиды β,β-диметилцистеина легко превращаются в соответ-твующие тиолактоны, которые могут быть с успехом использованы для интеза более сложных полипептидов.

Так, при обработке N-ацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцис-еина хлоругольным эфиром в присутствии триэтиламина в безводной реде был получен ациламинотиолактон (I).

Реакция образования вещества (I) обычно сопровождалась одновре-енным ацилированием свободной сульфгидрильной группы β,β-диме-илцистеинильного остатка:

$$CH_3CO-NH-CH[C(CH_3)_2-SH]-CO-NH-CH[C(CH_3)_2-SH]-COOH \xrightarrow[N(C_2H_5)_3]{ClCOOR}$$

$$\longrightarrow CH_3CO-NH-CH[C(CH_3)_2-SCOOR]-CO-NH-\underbrace{CH-CO}_{C(CH_3)_2-S}$$

(I)

Тиолактон (I) — устойчивое кристаллическое соединение — медленно идролизуется водными растворами щелочей; с анилином легко обра-ует соответствующий анилид, с метиловым эфиром β,β-диметилцистеина бразует метиловый эфир трипептида (II):

$$CH_3CO-NH-CH[C(CH_3)_2-SCOOR]-CO-NH-\underbrace{CH-CO}_{C(CH_3)_2-S} + NH_2-CH[C(CH_3)_2-SH]COOR \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3CO-NH-CH[C(CH_3)_2-SCOOR]-CO-NH-CH[C(CH_3)_2-SH]-CO-NH-CH[C(CH_3)_2-SH]-COOR$$

(II)

Смешанный трипептид был получен ацилированием в таких же усло-иях метилового эфира диметилцистеина α-N-фенацетилглицил-β,β-диме-илпропиотиолактоном (III)

$$R-NH-\underbrace{CH-CO}_{C(CH_3)_2-S} + NH_2-CH[C(CH_3)_2-SH]-COOCH_3 \longrightarrow$$

(III)

$$\longrightarrow R-NH-CH[C(CH_3)_2-SH]-CO-NH-CH[C(CH_3)_2-SH]-COOCH_3 \xrightarrow[-H_2S]{2N\ NaOH}$$

(IV)

$$\begin{array}{c} \mathrm{R-NH-C(=C(CH_3)_2)-CO-NH-C(=C(CH_3)_2)-COOH} \end{array}$$

(V)

$R = C_6H_5CH_2CONHCH_2CO-$

Омыление метилового эфира трипептида (IV) спиртовой 1*N* NaOH при комнатной температуре дает трипептид N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина. Омыление (IV) в более жестких условиях (2 *N* NaOH при температуре 40—50°) сопровождается отщеплением двух молекул сероводорода, при этом образуется α-(N-фенацетилглицил)амино-β,β-диметилакрилоил-α-амино-β,β-диметилакриловая кислота (V). Ацилирование валина тиолактоном (III) в водно-щелочной среде приводит к смешанному трипептиду N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеинилвалину (VI)

$$\mathrm{C_6H_5CH_2CONHCH_2CONH-CH[C(CH_3)_2-SH]-CO-NH-CH[CH(CH_3)_2]-COOH}$$

(VI)

Смешанные трипептиды так же легко превращаются в ацилирующие агенты, как и дипептиды. Так, из трипептидов (IV) и (VI) были получены ангидропроизводные (VII) и (VIII) соответственно, а при ацилировании метилового эфира β,β-диметилцистеина (VIII) был получен смешанный тетрапептид — метиловый эфир N-фенацетилглицил-S-карбоизобутилокси-β,β-диметилцистеинилвалил-β,β-диметилцистеина (IX)

$$\mathrm{CH_3OOC-CH[C(CH_3)_2-SH]-NH-CO-CH[CH(CH_3)_2]-NH-CO-CH[C(CH_3)_2-SCOOR]-NH-CO-CH_2NHCOCH_2C_6H_5}$$

(IX)

Нет никаких сомнений в том, что тетрапептид (IX) будет вести себя аналогично ди- и трипептидам диметилцистеина и в аналогичных условиях будет давать соответствующее ангидропроизводное, при помощи которого можно будет получить пентапептид. Таким образом, найденный метод позволяет получать одноименные и смешанные полипептиды с заранее заданным чередованием аминокислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-формил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеин. 0,9 г (0,005 мол.) N-формил-β,β-диметилцистеина и 1 г (0,01 мол.) триэтиламина растворяли в 10 мл сухого хлороформа и при температуре —10° прибавляли при перемешивании охлажденный раствор 0,65 г (0,005 мол.) изобутилового эфира хлоругольной кислоты в сухом хлороформе. Реакционную массу оставляли при температуре —6° до исчезновения реакции на меркаптогруппу с $FeCl_3$ (10 мин.), после чего смесь охлаждали до —10° и прибавляли охлажденный раствор 0,75 г (0,005 мол.) β,β-ди-

метилцистеина в 7,5 мл (0,007 мол.) $1N$ NaOH. Смесь энергично перемешивали 15 мин. при $-8°$, затем один час при комнатной температуре. Водный слой отделяли, экстрагировали эфиром и подкисляли при охлаждении $2N$ HCl до кислой реакции на конго. Выпавшее масло постепенно затвердевало. Осадок отфильтровывали, промывали горячей водой. Получено 0,6 г N-формил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина с т. пл. 152—161° (выход 40%). Температура плавления пептида после многократной перекристаллизации из смеси метиловый спирт — эфир 181—183°. Пептид хорошо растворим в спирте, диоксане; не растворим в эфире, в воде, в бензоле.

Найдено %: C 43,46; H 6,53; N 8,54; S 19,86
$C_{11}H_{20}O_4N_2S_2$. Вычислено %: C 42,85; H 6,49; N 9,09; S 20,50

Метиловый эфир N-ацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина. 0,5 г (0,0028 мол.) α-ацетиламино-β,β-диметилпропиотиолактона [1] растворяли в этилацетате и прибавляли 0,45 (0,0028 мол) метилового эфира β,β-диметилцистеина. Реакционную массу оставляли при комнатной температуре до следующего дня. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали этилацетатом, получено 0,3 г метилового эфира N-ацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина с т. пл. 194—196° (из этилацетата). Этилацетатный маточник упаривали в вакууме, маслянистый осадок промывали $2N$ раствором HCl, затем водой; дополнительно получено 0,4 г дипептида. Общий выход дипептида 0,7 г (73,7%). Метиловый эфир N-ацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина хорошо растворим в спирте, в этилацетате и не растворим в воде, в эфире и в бензоле.

Найдено %: C 46,20; H 7,12; S 19,01; N 8,22
$C_{13}H_{24}O_4N_2S_2$. Вычислено %: C 46,42; H 7,14; S 19,04: N 8,33

N-ацетил-β.β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеин. а) 0,5 г (0,0015 мол.) метилового эфира N-ацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина нагревали в течение 2 час. в $2N$ растворе NaOH при температуре 40°. Щелочной раствор экстрагировали эфиром и подкисляли $2N$ HCl до кислой реакции на конго. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой. Получено 0,25 г (50%) N-ацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина с т. пл. 205—206° (с разложением из метанола). N-ацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеин — соединение аморфное, легко растворимое в спирте и диоксане, не растворимое в воде, эфире, бензоле. Сульфгидрильная группа в дипептиде может быть обнаружена обычными реакциями.

Найдено %: C 44,66; H 7,00; S 19,80; N 8,57
$C_{12}H_{24}O_4N_2S_2$. Вычислено %: C 44,72; H 6,83; S 19,86; N 8,72
Найденный эквивалент нейтрализации 316,4
Вычисленный эквивалент нейтрализации 322

б) 1,2 г (0,006 мол.) N-ацетил-β,β-диметилцистеина и 1,2 г (0,012 мол.) триэтиламина растворяли в 20 мл сухого хлороформа и при температуре $-10°$ при перемешивании прибавляли охлажденный раствор 0,8 г (0,006 мол.) изобутилового эфира хлоругольной кислоты в сухом хлороформе. Реакционную массу оставляли при $-6°$ до исчезновения реакции на меркаптогруппу с $FeCl_3$. Через 5—10 мин. раствор охлаждали до $-10°$ и прибавляли охлажденный раствор 0,9 г (0,006 мол.) β,β-диметилцистеина в 6 мл $1N$ NaOH (0,006 мол.) Смесь энергично перемешивали при температуре 0° в течение 15 мин., затем 1 час при комнатной температуре. Водный слой отделяли, экстрагировали эфиром, охлаждали и подкисляли $2N$ HCl до кислой реакции на конго. Выпавшее масло быстро затвердевало. Осадок отфильтровывали, промывали 2 раза

горячей водой, затем метиловым спиртом. Получено 1,2 г N-ацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина с т. пл. 205—206° (с разложением) (60%). Смешанная проба с N-ацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеином, полученным выше, депрессии температуры плавления не дает.

в) 0,35 г (0,002 мол.) β,β-диметилцистеина растворяли в водном $NaHCO_3$ (0,002 мол.) и прибавляли 0,4 г (0,002 мол.) α-ацетиламино-β,β-диметилпропиотиолактона [1]. Смесь нагревали при 30° до растворения тиолактона и оставляли до следующего дня при комнатной температуре. Затем раствор несколько раз экстрагировали этилацетатом, подкисляли 25%-ной H_2SO_4 до кислой реакции на конго; выпавшее масло постепенно затвердевало. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,5 г (91%, считая на прореагировавший тиолактон) N-ацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина с т. пл. 205—206°. Смешанная проба с дипептидом, полученным ранее, депрессии температуры плавления не дает. При упаривании этилацетатных маточников получают обратно 0,1 г α-ацетиламино-β,β-диметилпропиотиолактона.

Метиловый эфир N-фенацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина. 0,6 г (0,0024 мол.) α-фенацетиламино-β,β-диметилпропиотиолактона и 0,4 г (0,0024 мол.) метилового эфира β,β-диметилцистеина растворяли в этилацетате и оставляли при комнатной температуре до следующего дня. Кристаллический осадок отфильтровывали, промывали этилацетатом, сушили. Получено 0,55 г метилового эфира N-фенацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина. Из этилацетатного маточника получено дополнительно 0,25 г дипептида. Общий выход 80%. Температура плавления после перекристаллизации из абсолютного этанола 155—161°. Дипептид представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в спирте, этилацетате, не растворимое в воде, в эфире. Меркаптогруппу можно обнаружить с иодом.

Найдено %: C 55,30; H 6,90; S 15,68; N 6,92
$C_{19}H_{28}O_4N_2S_2$. Вычислено %: C 55,33; H 6,79; S 15,53; N 6,79

N-фенацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеин. 0,4 г (0,001 мол.) метилового эфира N-фенацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина нагревали 2 часа в 2*N* растворе NaOH при температуре 40—50°. Раствор фильтровали, экстрагировали эфиром, охлаждали и подкисляли 25%-ной H_2SO_4. Выпавшее масло быстро затвердевало. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 и вновь промывали эфиром и сушили. Получено 0,3 г (77%) N-фенацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина с т. пл. 178—182° (с разложением) из абсолютного спирта.

N-фенацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеин хорошо растворим в спирте, хлороформе, диоксане, не растворим в воде и эфире. Меркаптогруппа может быть обнаружена как с иодом, так и с $FeCl_3$.

Найдено %: C 54,08; H 6,93; S 15,23; N 6,78
$C_{18}H_{26}O_4N_2S_2$. Вычислено %: C 54,27; H 6,53; S 16,03; N 7,03

Бис-(N-фенацетил-β,β-диметилцистеинил)цистин. 0,12 г (0,0005 мол.) цистина растворяли в 1 мл 1*N* NaOH (0,001 мол.) и прибавляли 0,25 г (0,001 мол.) α-фенацетиламино-β,β-диметилпропиотиолактона. Смесь нагревали до 50° и оставляли до следующего дня при комнатной температуре. На следующий день раствор экстрагировали этилацетатом и подкисляли при охлаждении 2*N* HCl до кислой реакции на конго. Аморфный осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,35 г бис(N-фенацетил-β,β-диметилцистеинил)-цистина с температурой разложения 96°. Температура плавления после очистки переосаждением из метанола абсолютным эфиром (2 раза) 160°

(с разложением). Дипептид хорошо растворим в спирте; не растворим в воде, эфире, бензоле. Меркаптогруппа обнаруживается только реакцией с иодом.

Найдено %: S 17,15; N 7,39
$C_{32}H_{42}O_8N_4S_4$. Вычислено %: S 17,34; N 7,58

N-фенацетил-β,β-диметилцистеинилвалин. 0,12 г (0,01 мол.) валина растворяли в водном растворе бикарбоната (0,001 мол.) и прибавляли 0,25 г (0,001 мол.) α-фенацетиламино-β,β-диметилпропиотиолактона. Смесь нагревали на водяной бане при температуре 40—45° до растворения тиолактона (20 мин.) и оставляли до следующего дня. Затем фильтровали, фильтрат экстрагировали этилацетатом и подкисляли при охлаждении H_2SO_4 до кислой реакции на конго. Выпавшее масло при стоянии затвердевало. Получено 0,3 г N-фенацетил-β,β-диметилцистеинилвалина с температурой разложения 159°. Температура разложения после двух перекристаллизаций из абсолютного этанола 183°. Дипептид хорошо растворим в спирте, диоксане, этилацетате, $CHCl_3$; не растворим в воде и в эфире. Меркаптогруппа может быть обнаружена лишь реакцией с иодом.

Найдено %: C 58,71; H 6,96; S 8,72; N 7,67
$C_{18}H_{26}O_4N_2S$. Вычислено %: C 59,01; H 7,10; S 8,74; N 7,65

N-формил-β,β-диметилцистеинил-α-аланин. 0,18 г (0,002 мол.) α-аланина растворяли в 2 мл 1*N* NaOH (0,002 мол.) и прибавляли 0,32 г (0,002 мол.) α-формиламино-β,β-диметилпропиотиолактона. Смесь нагревали до 40° 20 мин. и оставляли при комнатной температуре до следующего дня. Затем раствор экстрагировали этилацетатом, подкисляли при охлаждении 2*N* HCl и упаривали в вакууме до начала кристаллизации. Получено 0,35 г N-формил-β,β-диметилцистеинил-α-аланина с температурой разложения 161°. Из маточника дополнительно выделили еще 0,1 г дипептида. Общий выход 0,45 г. Температура разложения после перекристаллизации из этанола 163°. Дипептид хорошо растворим в спирте, диоксане, воде; не растворим в эфире, этилацетате, бензоле. Меркаптогруппа может быть обнаружена реакцией с иодом.

Найдено %: C 43,94; H 6,49; S 13,28; N 10,90
$C_9H_{16}O_4N_2S$. Вычислено %: C 43,58; H 6,45; S 12,90; N 11,29

N-ацетил-S-карбоизобутокси-β,β-диметилцистеинил-α-амино-β,β-диметилпропиотиолактон (I). 0,30 г (0,001 мол.) N-ацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина и 0,3 г (0,003 мол.) триэтиламина растворяли в сухом хлороформе и при температуре —10° прибавляли раствор 0,14 г (0,001 мол.) изобутилового эфира хлоругольной кислоты в сухом хлороформе. Через 5 мин. после исчезновения реакции на меркаптогруппу с $FeCl_3$ температуру постепенно повышали до комнатной. Растворитель удаляли в вакууме. Маслянистый остаток растирали с эфиром, осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,1 г тиолактона (I) с т. пл. 196—198° (из абсолютного спирта). Тиолактон при комнатной температуре с водой не реагирует, а при нагревании легко гидролизуется с образованием N-ацетил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина; хорошо растворим в спирте, хлороформе, этилацетате; не растворим в воде, эфире.

Найдено %: C 50,16; H 6,92; S 15,80; N 6,77
$C_{17}H_{28}O_5N_2S_2$. Вычислено %: C 50,49; H 6,93; S 15,84; N 6,93

Анилид N-ацетил-β,β-диметилцистеинил-S-карбоизобутокси-β,β-диметилцистеина. 0,1 г (0,0002 мол.) тиолактона (I) и 0,04 г (0,0004 мол.) анилина растворяли в этилацетате и оставляли при комнатной температуре до следующего дня. Кристаллический осадок отфильтровывали, промывали 2*N* HCl, затем водой и сушили. Получено 0,1 г анилида N-ацетил-β,β-диметилцистеинил-S-карбоизобутокси-β,β-диметилцистеина с т. пл. 226—229° (из абсолютного спирта). Анилид хорошо растворим в спирте; не растворим в воде, этилацетате, эфире.

Найдено %: C 55,08; H 7,05; S 13,09; N 8,76
$C_{23}H_{35}O_5N_3S_2$. Вычислено %: C 55,53; H 7,04; S 12,88; N 8,45

Метиловый эфир N-ацетил-β,β-диметилцистеинил-S-карбоизобутокси-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина (II). 0,1 г (0,00025 мол.) (N-ацетил-S-карбоизобутокси)-β,β-диметилцистеиниламино-β,β-диметилпропиотиолактона (I) и 0,04 г (0,00025 мол.) метилового эфира β,β-диметилцистеина растворяли в этилацетате и оставляли до следующего дня при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали эфиром, сушили. Получено 0,1 г метилового эфира N-ацетил-β,β-диметилцистеинил-S-карбоизобутокси-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина с т. пл. 236—238° (с разложением из абсолютного спирта). Трипептид диметилцистеина (II) представляет собой аморфное вещество, хорошо растворимое в спирте, не растворимое в воде, эфире, этилацетате.

Найдено %: C 48,00; H 7,10; S 16,85; N 7,36
$C_{23}H_{41}O_7N_3S_3$. Вычислено %: C 48,67; H 7,31; S 16,94; N 7,38

Метиловый эфир N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина (IV). 0,2 г (0,00065 мол.) α-N-фенацетуриламино-β,β-диметилпропиотиолактона (III) [1] и 0,1 г (0,00065 мол.) метилового эфира β,β-диметилцистеина нагревали при температуре 30—40° до растворения в 20 мл абсолютного метилового спирта. Реакционную массу оставляли при комнатной температуре до следующего дня. Растворитель удаляли в вакууме, а маслянистый остаток растирали с эфиром. Осадок отфильтровывали, промывали горячим этилацетатом. Получено 0,21 г метилового эфира N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина с т. пл. 192—200°. Трипептид (IV) растворим в спирте, этилацетате; не растворим в воде, в эфире, хлороформе. Меркаптогруппу в этом трипептиде можно обнаружить лишь реакцией с иодом.

Найдено %: C 53,33; H 6,47; S 13,15; N 8,29
$C_{21}H_{30}O_5N_3S_2$. Вычислено %: C 53,84; H 6,41; S 13,67; N 8,91

N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеинил-диметилцистеин. а) О м ы л е н и е с п и р т о в о й NaOH. 0,25 г (0,0005 мол.) метилового эфира N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина растворяли в избытке спиртовой 1*N* NaOH и оставляли при комнатной температуре до следующего дня. Растворитель удаляли в вакууме, остаток растворяли в воде и подкисляли 2*N* HCl до кислой реакции на конго. Маслянистый осадок затвердевает в рефрижераторе. Осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,15 г (68%) N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина с т. пл. 199—203° (с разложением) из смеси этилацетат-метанол. N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеин хорошо растворим в воде, в эфире.

Найдено %: S 13,39; N 8,77
$C_{20}H_{28}O_5N_2S_2$. Вычислено %: S 14,06; N 9,23

б) 0,5 г (0,003 мол.) β,β-диметилцистеина растворяли в водном $NaHCO_3$ (0,003 мол.) и прибавляли 1 г (0,003 мол.) фенацетилглицил-α-аминопропиотиолактона. Смесь нагревали при 30° до растворения тиолактона и оставляли до следующего дня при комнатной температуре. На следующий день раствор экстрагировали этилацетатом и подкисляли 25%-ной H_2SO_4 до кислой реакции на конго. Выпавшее масло при охлаждении затвердевало. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,9 г (60%) N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина с т. пл. 155—168°. Температура плавления после многократных перекристаллизаций из диоксана и спирта 199—203°. Смешанная проба с N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеином, полученным ранее, депрессии температуры плавления не дает.

α(N-фенацетилглицил)-амино-β,β-диметилакрилоил-α-амино-β,β-диметилакриловая кислота (V). 0,46 г (0,001 мол.) метилового эфира N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина нагревали 2 часа при температуре 50—60° в 2*N* NaOH. Раствор охлаждали, экстрагировали эфиром и подкисляли 2*N* HCl до кислой реакции на конго. Маслянистый осадок при стоянии затвердевает. Осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,25 г (65%) α-(N-фенацетилглицил)амино-β,β-диметилакрилоил-α-амино-β,β-диметилакриловой кислоты с т. пл. 193—196° (из этанола). Кислота (V) обесцвечивает раствор брома в хлороформе, хорошо растворима в спирте, диоксане; плохо растворима в этилацетате, ацетоне и не растворима в эфире и в воде.

Найдено %: C 61,50; H 6,41; N 10,08
$C_{20}H_{25}O_5N_3$. Вычислено %: C 62,00; H 6,45; N 10,85

N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеинилвалин (VI). 0,15 г N-фенацетилглицил-α-амино-β,β-диметилпропиотиолактона растворяли в теплом спирте, смешивали с водным раствором натриевой соли 0,66 г валина и нагревали до температуры 50°. На следующий день упаривали в вакууме до $^1/_3$ первоначального объема и подкисляли 2*N* HCl до кислой реакции на конго; выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили. Получено 0,15 г N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеинилвалина с т. пл. 178—184° (с разложением из абсолютного этанола).

Найдено %: C 56,85; H 6,93; S 7,36; N 10,1
$C_{20}H_{29}O_5N_3S$. Вычислено %: C 56,73; H 6,85; S 7,54; N 9,92

N-фенацетилглицил-S-карбоизобутокси-β,β-диметилцистеинил-α-амино-β,β-диметилпропиотиолактон (VII). 0,2 г (0,0004 мол.) N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеинил-β,β-диметилцистеина и 0,13 г (0,0012 мол.) триэтиламина растворяли в сухом $CHCl_3$ и при температуре —10° прибавляли раствор 0,084 г (0,0006 мол.) изобутилового эфира хлоругольной кислоты в сухом $CHCl_3$. Через 5 мин. после исчезновения реакции на SH-группу с $FeCl_3$, температуру постепенно доводили до комнатной. Растворитель удаляли в вакууме, остаток растирали с эфиром, осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Получено 0,14 г тиолактона (VII) с т. пл. 130—141°. Температура плавления после перекристаллизации из водного ацетона 164—166° (с разложением). Полученный тиолактон постепенно обесцвечивает иод. При омылении спиртовой щелочью при комнатной температуре появляется положительная реакция на SH-группу.

Найдено %: C 55,01; H 6,67; S 11,48; N 7,86
$C_{25}H_{35}O_6N_3S_2$. Вычислено %: C 55,86; H 6,70; S 11,91; N 7,82

Ангидратизация N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеинилвалина (образование VIII). 0,43 г (0,001 мол.) N-фенацетилглицил-β,β-диметилцистеинилвалина (VI) и 0,2 г (0,002 мол.) триэтиламина растворяли в сухом $CHCl_3$ и при температуре —10° прибавляли раствор 0,28 г (0,002 мол.) изобутилового эфира хлоругольной кислоты в сухом $CHCl_3$. Через 10 мин. температуру доводили до комнатной. Растворитель удаляли в вакууме. Остаток растирали с эфиром. Хлоргидрат триэтиламина отфильтровывали. Получено 0,25 г вещества (VIII) с т. пл. 142—151° (с разложением). Температура плавления после перекристаллизации из этилацетата 155—158° (с разложением). Вещество (VIII) хорошо растворимо в спирте, этилацетате, диоксане; плохо растворимо в эфире, не растворимо в воде.

Найдено %: C 58,91; H 6,82; S 6,14; N 8,57
$C_{25}H_{36}O_6N_3S$. Вычислено %: C 59,40; H 6,93; S 6,33; N 8,31

Метиловый эфир N-фенацетилглицил-S-карбоизобутокси-β,β-диметилцистеинилвалил-β,β-диметилцистеина (IX). 0,1 г (0,0002 мол.) вещества (VIII) и 0,04 г (0,00025 мол.) метилового эфира β,β-диметилцистеина растворяли в этилацетате и оставляли до следующего дня при комнатной температуре. Раствор фильтровали, промывали 2*N* HCl, затем последовательно водой, бикарбонатом и опять водой. Сушили над $MgSO_4$ и растворитель удаляли в вакууме. Остаток 3 раза переосаждали эфиром из этилацетата; т. пл. 145—178° (с разложением). Тетрапептид (IX) представляет собой аморфное некристаллизующееся вещество. Меркаптогруппа обнаруживалась только реакцией с иодом; с $FeCl_3$ реакция отрицательная.

Найдено %: C 56,19; H 7,06; N 7,84
$C_{31}H_{48}O_8N_4S_2$. Вычислено %: C 55,68; H 7,18; N 8,38

ВЫВОДЫ

1. Показано, что α-ациламино-β,β-диметил-β-пропиотиолактоны обладают ярко выраженными ацилирующими свойствами, аналогичными свойствам смешанных ангидридов. При ацилировании ими аминокислот могут быть получены различные полипептиды, в том числе и меркаптоаминокислот. Таким образом, показан принципиально новый метод построения полипептидов.

2. При помощи нового метода получены ди- и трипептиды, составленные только из меркаптоаминокислот, и смешанные полипептиды.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.X.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Кнунянц, О. Кильдишева, Е. Первова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 4, 689.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

И. Л. КНУНЯНЦ и А. В. ФОКИН

РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПЕРФТОРОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 3. ПРИСОЕДИНЕНИЕ ХЛОРИДОВ СЕРЫ

В предыдущих сообщениях [1, 2] было показано, что перфтор-лефины обладают своеобразным химическим характером, проявляю-щимся в их способности к легкому присоединению нуклеофильных ре-гентов (алкоголятов, тиолов, аминов и др.). При этом было выска-ано предположение о том, что первоначальным процессом, опреде-яющим присоединение к перфторолефинам, вследствие электронного стощения π-связи перфторолефина, является анионидная атака неуклео-ильным реагентом. π-Связь молекулы тетрафторэтилена в реакциях нуклеофильными реагентами играет роль акцептора электронов, в то ремя как в обычных олефинах она является донором таковых. Своеоб-азным характером строения π-связи перфторолефинов объясняется и рудность реакций присоединения к ним электрофильных реагентов.

После многочисленных неудачных попыток нам в 1950 г. удалось осу-ествить реакцию присоединения к тетрафторэтилену хлоридов серы. Ока-алось, что эта реакция, в отличие от легко идущих на холоду реакций лоридов серы с обычными олефинами, протекает только при повышенной емпературе и под давлением. При нагревании тетрафторэтилена с монохло-истой серой при 80—90° в течение 6—8 час. достигался незначительный ыход продуктов присоединения (не более 18—20%). Только нагреванием меси при 100—120° в течение 6 час. удалось достичь выхода ~80%. родукты реакции тетрафторэтилена с монохлористой серой представляет обой сложную смесь веществ, состоящую из моно-, ди-,три- и полисуль-идов и различных сульфенхлоридов. При фракционировании были выде-ены ранее неизвестные: 2-хлортетрафторэтилсульфенхлорид (I), 2′,2-ди-лороктафтордиэтилсульфид (IV), 2,2′-дихлороктафтордиэтилдисульфид V) и высшие полисульфиды (см. табл.).

Основным продуктом реакции является 2,2′-дихлороктафтордиэтил-исульфид. Очистка дисульфида представляла значительные трудности, даже после многократных перегонок он не мог быть освобожден от веще-ва, содержащего активный хлор. После кипячения сырого дисульфида циклогексеном удалось путем фракционной перегонки выделить дисуль-ид в индивидуально чистом состоянии и доказать, что вещество, содер-авшееся в дисульфиде, является 2-хлортетрафторэтилдитиохлоридом (II), оторый с циклогексеном образует высококипящий 2-хлортетрафторэтил-иклогексилдисульфид (X), легко отделяющийся перегонкой от 2,2′-дихлор-ктафтордиэтилдисульфида. Таким образом, последний был получен в истом виде. Строение 2,2′-дихлороктафтордиэтилдисульфида доказывалось еакцией расщепления его хлором. Эта реакция, идущая для большин-ва алифатических дисульфидов с выделением тепла, в случае 2,2′-дихлор-ктафтордиэтилдисульфида потребовала неожиданно жестких условий. трицательный результат был получен: при пропускании сухого хлора течение 2 час. при комнатной температуре, при нагревании с хлористым льфурилом в запаянной трубке при 120—140° и с бромом — при 120°.

Расщепление дисульфида с количественным выходом удалось осуществит
действием хлора при 80—90° (в автоклаве):

$$ClCF_2CF_2S-SCF_2CF_2Cl + Cl_2 \rightarrow 2ClCF_2CF_2SCl.$$

Продукт реакции представляет собой подвижную прозрачную жидкост
с т. кип. 69,5°. Анализы на активный хлор, фтор и серу показали, что эт
вещество является 2-хлортетрафторэтилсульфенхлоридом. Полученны
2-хлортетрафторэтилсульфенхлорид выделял иод из растворов иодистог
калия. Путем обработки эфирного раствора сульфенхлорида растворо
иодистого калия удалось превратить его с удовлетворительным выходо
в исходный 2,2′-дихлороктафтордиэтилдисульфид

$$2ClCF_2CF_2SCl + 2HJ \rightarrow ClCF_2CF_2S-SCF_2CF_2Cl + J_2 + 2HCl.$$

2-Хлортетрафторэтилсульфенхлорид гладко взаимодействовал с диэтил
амином с образованием 2-хлортетрафторэтилсульфендиэтиламида (III)

$$ClCF_2CF_2S-Cl + 2NH(C_2H_5)_2 \rightarrow ClCF_2CF_2S-N(C_2H_5)_2 + HClNH(C_2H_5)_2.$$

Однако 2-хлорперфторэтилсульфенхлорид оказался менее реакционнс
способным по отношению к олефинам, чем его водородный аналог. Пр
обычной температуре он не присоединялся ни к этилену, ни к циклоге
ксену; соответствующие сульфиды с этиленом и циклогексеном получалис
только при нагревании в стеклянной запаянной трубке. Таким образо
были получены 2,2′дихлор-1,1′, 2,2-тетрафтордиэтилсульфид (VII)
2-хлортетрафторэтил-2-хлорциклогексилсульфид (VIII).

Присоединение тетрафторэтилена к двухлористой сере осуществлялос
при 100—110°. При этом выход продуктов присоединения достигал 80%
В результате реакции получаются те же продукты, что и в случае монс
хлористой серы. Образующийся при диссоциации двухлористой сер
хлор вступает в реакцию с тетрафторэтиленом и продуктами присоедине
ния. Реакционная масса обогащается сульфенхлоридами, образующим
ся в результате расщепления ди- и полисульфидов. Естественно, чт
количество дисульфида при этом соответственно уменьшается. Вслед
ствие этого удается, в значительном количестве, выделить 2-хлортетра

Таблица

Формула вещества	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	Уд. вес при 20°	Коэф. преломления при 20°
$ClCF_2CF_2SCl$ (I)	69,5°	1,605	1,3890
$ClCF_2CF_2S-SCl$ (II)	126	1,674	1,4112
$ClCF_2CF_2S-N(C_2H_5)_2$ (III)	66—67 (60)	1,341	1,4850
$ClCF_2CF_2SCF_2CF_2Cl$ (IV)	100—102	1,662/10°	1,368/10
$ClCF_2CF_2S-SCF_2CF_2Cl$ (V)	139—140	1,685	1,3970
$ClCF_2CF_2S-S-SCF_2CF_2Cl$ (VI)	50—52 (5)	1,707	1,4340
$ClCF_2CF_2-S-CH_2CH_2Cl$ (VII)	85 (100)	1,528	1,4218
$ClCF_2CF-S-CH-CHCl$ (VIII) (кольцо: CH_2, CH_2, CH_2-CH_2)	135—136 (60)	1,388	1,4595
$ClCF_2CF_2-S-S-CH-CHCl$ (IX) (кольцо: CH_2, CH_2, CH_2-CH_2)	142 (20)	1,456	1,4915

торэтилсульфенхлорид и 2-хлортетрафторэтилдитиохлорид. Выделенный чистом виде дитиохлорид при нагревании с циклогексеном превращался с хорошим выходом в 2-хлортетрафторэтил-2-хлорциклогексилдисульфид, аналогичный выделенному ранее из продуктов обработки реакционной смеси циклогексеном. Полученные ди- и трисульфиды являются стабильными веществами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Продукты присоединения монохлористой серы к тетрафторэтилену. В цилиндр из нержавеющей стали вносилось 13,5 г свежеперегнанной монохлористой серы и 25 г жидкого тетрафторэтилена. Герметически закрытый цилиндр нагревался при 100—120° в течение 6 час. при постоянном перемешивании. После отгонки непрореагировавшего тетрафторэтилена (1,5 л) вес жидких продуктов присоединения составлял 28 г. Реакционная масса, представляющая собой прозрачную светложелтую жидкость, фракционировалась при обычном давлении. Получено:

Фр. I, т. кип. 68—74°; 2,8 г
Фр. II, т. кип. 95—105°; 3,5 г
Фр. III, т. кип. 130—142°; 1,4 г

Остаток фракционировался при уменьшенном давлении.

Фр. IV, т. кип. 50—52° (5 мм); 3 г
Фр. V, т. кип. 96—98° (5 мм); 2 г

Из фракции I при повторной перегонке выделено вещество с т. кип. 69—70° в количестве ~2 г.

Исследование фракции I из опыта 1, полученной присоединением монохлористой серы к тетрафторэтилену, привело к выделению вещества с т. кип. 69—70°, идентичного с 2-хлортетрафторэтилсульфенхлоридом; d_4^{20} 1,604; n_D^{20} 1,3893; найдено *MR* 29,93; вычислено *MR* 29,49

Найдено %: S 15,44; F 34,22
$C_2SF_4Cl_2$. Вычислено %: S 15,80; F 34,70

Из фракции II выделено вещество с т. кип. 100—102°, представляющее собой 2,2-дихлороктафтордиэтилсульфид: d_4^{10} 1,662; n_D^{10} 1,368; найдено *MR* 40,06; вычислено *MR* 39,16.

Найдено %: S 11,02; Cl 22,75; F 47,55
$C_4F_8Cl_2S$. Вычислено %: S 11,50; Cl 23,40; F 49,90

Из фракции III после очистки ее путем нагревания с циклогексеном и последующей перегонки при обычном давлении выделен 2,2′-дихлороктафтордиэтилдисульфид — бесцветная, подвижная жидкость; выход 11,7 г (35% от теорет.); т. кип. 139—140°; d_4^{20} 1,685; n_D^{20} 1,3970; найдено *MR* 47,60; вычислено *MR* 46,85.

Найдено %: S 18,72; F 45,37; Cl 21,17
$C_4S_2F_8Cl_2$. Вычислено %: S 19,10; F 45,45; Cl 21,22
Найдено *M* 332,6 (криоскопически)
Вычислено *M* 335

Из фракции IV при повторной перегонке под вакуумом выделен 2,2′-дихлороктафтордиэтилтрисульфид — бесцветная, маслообразная жидкость с т. кип. 50—52° (5 мм); d_D^{20} 1,707; n_D^{20} 1,4340; найдено *MR* 55,60; вычислено *MR* 54,52.

Найдено %: S 25,84; Cl 19,94; F 41,42
$C_4S_3F_8Cl_2$. Вычисленно %: S 26,16; Cl 19,34; F 41,25

Более высококипящие фракции не исследовались.

2. 2-Хлортетрафторэтилсульфенхлорид. 12 г 2,2′-дихлороктафтордиэтилдисульфида и 5 г жидкого сухого хлора вносилось в цилиндр из нержавеющей стали. Герметически закрытый цилиндр нагревался при перемешивании в течение 2 час. при 95—100°. После удаления избытка хлора получено 15 г жидкого вещества светложелтого цвета, обладающего характерным запахом сульфенхлоридов. При фракционировании выделено 13 г вещества с т. кип. 69,5°, представляющего собой чистый 2-хлортетрафторэтилсульфенхлорид — подвижная жидкость светложелтого цвета. Выход 89% от теорет.; d_4^{20} 1,605; n_D^{20} 1,3890; найдено *MR* 30,04; вычислено *MR* 29,49.

Найдено %:	S 15,82;	Cl 34,80;	F 37,11
$C_2SF_4Cl_2$. Вычислено %:	S 15,80;	Cl 34,70;	F 37,42

3. 2,2′-Дихлор-1,1,2,2-тетрафтордиэтилсульфид. В автоклав из нержавеющей стали емкостью 250 мл вносилось 25 г хлортетрафторэтилсульфенхлорида, растворенного в 45 г четыреххлористого углерода. Автоклав наполнялся этиленом из баллона до давления в 35 атм. При непрерывном вращении автоклав нагревался в течение 3 час. при 95—100°, причем давление в автоклаве снизилось до 19 атм. После удаления избытка этилена из реакционной смеси отгонялся растворитель. Жидкий остаток в количестве 9 г фракционировался под вакуумом; выделена основная фракция с т. кип. 82—86° (100 мм). После повторной перегонки выделен чистый 2,2′-дихлор-1,1,2,2,-тетрафтордиэтилсульфид — бесцветная, прозрачная маслообразная жидкость со специфическим запахом; т. кип. 85° (100 мм); d_4^{20} 1,528; n_D^{20} 1,4218; найдено *MR* 38,39; вычислено *MR* 38,72.

Найдено %:	S 13,14;	Cl 29,35;	F 32,32
$C_4H_4F_7Cl_2S$. Вычислено %:	S 13,85;	Cl 30,73;	F 32,90

4. 2-Хлортетрафторэтил-2-хлорциклогексилсульфид. 3 г 2-хлортетрафторэтилсульфенхлорида и 4 г циклогексена запаивались в трубке, которая затем нагревалась на водяной бане в течение одного часа при 60—80°. После отгонки избытка циклогексена остаток (~4,5 г) фракционировался под вакуумом. Основная фракция собиралась при 135—136° (60 мм). После повторной перегонки под вакуумом получен чистый 2-хлортетрафторэтил-2′-хлорциклогексилсульфид, представляющий собой бесцветную, прозрачную маслообразную жидкость с т. кип. 135° (60 мм); d_4^{20} 1,388; n_D^{20} 1,4595; найдено *MR* 56,15; вычислено *MR* 55,00.

Найдено %:	S 11,55;	Cl 24,52;	F 28,15
$C_8H_{10}F_4SCl_2$. Вычислено %:	S 11,23;	Cl 24,91;	F 26,66

5. 2-Хлортетрафторэтил-2′-хлорциклогексилдисульфид. Из неперегоняемого при обычном давлении масла, получающегося при обработке сырого 2,2′-дихлороктафтордиэтилдисульфида циклогексеном (см. опыт 1), дистилляцией в вакууме было выделено вещество с т. кип. 142° (20 мм) — 2-хлортетрафторэтил-2′-хлорциклогексилдисульфид с d_4^{20} 1,456; n_D^{20} 1,4915.

Найдено %:	S 20,04;	Cl 21,25;	F 24,53
$C_8H_{10}F_4Cl_2$. Вычислено %:	S 29,40;	Cl 22,40;	F 23,96

4,6 г полученного 2-хлортетрафторэтил-2′-хлорциклогексилдисульфида и 3 г жидкого сухого хлора вносилось в стальной цилиндр емкостью 30 мл. Герметически закрытый цилиндр нагревался в течение 2 час. при 100°. После удаления избытка хлора получено ~6 г жидкости с запахом сульфенхлоридов. При фракционировании выделено 3 г вещества с т. кип. 69—70°, представляющего собой подвижную, прозрачную,

светложелтую жидкость (2-хлортетрафторэтилсульфенхлорид) с d_4^{20} 1,605; n_D^{20} 1,3899.

Найдено %: S 15,38; Cl 34,33; F 26,85
$C_2SF_4Cl_2$. Вычислено %: S 15,80; Cl 34,70; F 37,42

6. Продукты присоединения двухлористой серы к тетрафторэтилену. В цилиндр из нержавеющей стали емкостью в 100 мл вносилось 10,3 г свежеприготовленной двухлористой серы и 24 г жидкого тетрафторэтилена. Герметически закрытый цилиндр нагревался при 100—110° в течение 5 час. После охлаждения цилиндра избыток тетрафторэтилена отгонялся (0,8 л); вес жидкого остатка составлял 25,5 г. При фракционировании были выделены:

Фр. I, т. кип. 66—72°; 6 г
Фр. II, т. кип. 120—128°; 8,5 г
Фр. III, т. кип. 136—142°; 3 г

Не перегоняющийся при обычном давлении остаток — 4,5 г.

При повторной перегонке фракции I выделен 2-хлортетрафторэтилсульфенхлорид с т. кип. 69—70°; d_4^{20} 1,681; n_D^{20} 1,3955.

Из фракции II выделен 2-хлортетрафторэтилдитиохлорид — оранжевая, подвижная жидкость с т. кип. 126°; d_4^{20} 1,674; n_D^{20} 1,4112.

Найдено %: S 27,38; Cl 30,82; F 33,11
$C_2F_4Cl_2S_2$. Вычислено %: S 27,20; Cl 30,25; F 32,35

7. Присоединение циклогексена к 2-хлортетрафторэтилдитиохлориду. Смесь 8 г 2-хлортетрафторэтилдитиохлорида и 4 г циклогексена запаивалась в стеклянную трубку, которая затем нагревалась при 60° в течение 2 час. При фракционировании реакционной смеси выделен продукт с т. кип. 136—137° (18 мм) — 2-хлортетрафторэтил-2′-хлорциклогексилдисульфид; d_4^{20} 1,458; n_D^{20} 1,4912.

Найдено %: S 20,83; Cl 20,10; F 23,22
$C_8H_{10}S_2F_4Cl_2$. Вычислено %: S 20,19; Cl 22,40; F 23,96

8. 2,2-Дихлороктафтордиэтилдисульфид. Раствор 12 г 2-хлортетрафторэтилсульфенхлорида в 100 мл эфира вносился в делительную воронку емкостью 250 мл. Туда же постепенно добавлялся 10%-ный раствор иодистого калия. При добавлении каждой порции иодистого калия реакционная масса тщательно перемешивалась. Затем эфирный слой отделялся, промывался раствором гипосульфита и сушился прокаленным сернокислым магнием. После удаления эфира остаток фракционировался при обычном давлении. Основная фракция выкипала при 133—144°. При повторной перегонке выделено вещество с т. кип. 140—141° (4,5 г), по своим физическим свойствам отвечающее 2,2-дихлорперфтордиэтилдисульфиду; d_4^{20} 1,685; n_D^{20} 1,3965.

Найдено %: S 19,87
$C_4F_8Cl_2S_2$. Вычислено %: S 19,10

9. 2-Хлортетрафторэтилсульфендиэтиламид. В круглодонную колбу, емкостью на 100 мл, снабженную мешалкой, вносился раствор 8 г 2-хлортетрафторэтилсульфенхлорида в 50 мл сухого эфира. При постоянном перемешивании и охлаждении в колбу вносился небольшими порциями раствор 4 г диэтиламина в сухом эфире. Реакция сопровождалась интенсивным выделением тепла. Реакционная масса отделялась от осадка (солянокислого диэтиламина) и из нее удалялся эфир. При фракционировании под вакуумом выделена основная фракция с т. кип. 64—69° (60 мм.).

При повторной перегонке получен чистый 2-хлортетрафторэтилсульфендиэтиламид с т. кип. 66—67° (60 мм): d_4^{20} 1,341; n_D^{20} 1,4850.

Найдено %: S 12,94; N 6,21; F 32,54
$C_6H_{10}F_4ClSN$. Вычислено %: S 13,20; N 5,86; F 31,75

ВЫВОДЫ

1. При реакции хлоридов серы с тетрафторэтиленом образуются 2,2′-дихлороктафтордиэтилдисульфид, 2-хлортетрафторэтилсульфенхлорид и 2-хлортетрафторэтилдитиохлорид. 2,2′-Дихлороктафтордиэтилдисульфид действием хлора превращен в 2-хлортетрафторэтилсульфенхлорид.

2. В отличие от водородистого аналога 2-хлортетрафторэтилсульфенхлорид присоединяется к олефинам в более жестких условиях; реакцией его с этиленом и циклогексеном получены соответствующие сульфиды.

Поступило
20.V.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц, А. В. Фокин, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 2, 261.
2. И. Л. Кнунянц, А. И. Щекотихин, А. В. Фокин, Изв. АН СССР, ОХН, 1953, № 2, 282.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

К. А. КОЧЕШКОВ и Е. М. ПАНОВ

ДЕАРИЛИРОВАНИЕ Ar_2PbX_2 КАК МЕТОД СИНТЕЗА НОВОГО КЛАССА СОЕДИНЕНИЙ $ArPbX_3$

Из существующих трех классов свинцовоорганических солей R_3PbX, R_2PbX_2 и $RPbX_3$ (где X — кислотный остаток, а R — алифатический или ароматический радикал) первые два изучены давно. Соединения последнего класса с ароматическими радикалами до наших работ [1,2] не были известны; соединения $RPbX_3$ с алифатическими радикалами, хотя и описаны, но имеющиеся данные по ряду причин (см. ниже) нуждаются в проверке.

В решении вопроса о синтезе $ArPbX_3$ возможно использование аналогий из области металлоорганических соединений IV группы периодической системы элементов, однако с учетом специфических особенностей свинца. Так, действие на диарилртуть нестойкого четыреххлористого свинца свелось бы по существу к действию свободного хлора, а не к реакции арилирования, как в случае, например, четыреххлористого германия. Замена четыреххлористого свинца в реакции с дифенилртутью достаточно стойким тетраацетатом приводит к введению двух ароматических радикалов:

$$2\,(C_6H_5)_2\,Hg + Pb\,(OOC\cdot CH_3)_4 \longrightarrow (C_6H_5)_2Pb(OOCCH_3)_2 + 2C_6H_5HgOOCCH_3.$$

Этим методом Кочешков и Надь [3] получили свинцовоорганические соединения класса Ar_2PbX_2 (где X — остаток органической кислоты) с заместителями в ароматическом ядре, однако образования $ArPb(OOCCH_3)_3$ ими не наблюдалось.

Остин [4] путем пиролиза тетрабензоата свинца по аналогии с областью ртутноорганических соединений безуспешно пытался получить $ArPbX_3$:

$$Pb\,(OOC\cdot C_6H_5)_4 \xrightarrow{130-170^\circ} (C_6H_5\cdot COO)_2Pb\langle{}^{O-OC}_{C_6H_4}\rangle + C_6H_5COOH$$

Методы, основанные на реакции, обратной диспропорционированию, были удачно применены в области соединений олова в ароматическом ряду. Именно таким образом Кочешковым [5] впервые был получен неизвестный до того времени класс простейших оловоорганических соединений $ArSnX_3$. Однако применение этого метода к области свинцовоорганических соединений не приводит к синтезу $ArPbX_3$. При действии на диизобутират дифенилсвинца тетраизобутиратом свинца имеет место восстановление тетраизобутирата свинца до диизобутирата свинца.

По аналогии с областью оловоорганических соединений, где получение класса $RSnX_3$ возможно, согласно работам Мейера [6], по реакции

$$SnO_2HK + CH_3J \longrightarrow CH_3SnOOH + KJ$$

Дрюс [7] пытался осуществить получение $RPbX_3$, но в области свинца процесс у него шел иным образом:

$$2KJ + PbO_2KH + H_2O \rightarrow 3KOH + PbJ_2.$$

Лесбр [8], в отличие от Дрюса, указал, что реакция Мейера может быть приложена и к области соединений свинца и что таким образом могут быть получены в алифатическом ряду соединения типа $RPbX_3$ (где X — галоид).

Однако Калингэрт и другие [9], повторяя в 1948 г. опыты Лесбра, не могли воспроизвести его данных. Применение Лесбром кипящей концентрированной соляной кислоты при синтезе вряд ли позволило сохранить без разрушения $RPbX_3$, вероятная неустойчивость которого к минеральным кислотам отмечалась рядом авторов [10, 11]. Неожиданным явилось также и то, что вещества, описанные Лесбром, окрашены в желтый цвет, тогда как все соединения класса $ArPb(OOC\cdot R)_3$, полученные нами, совершенно бесцветны (что вполне согласуется с хорошо известной неокрашенностью органических производных четырехвалентного свинца).

Таким образом, после критического рассмотрения ряда данных, приведенных выше, мы сочли целесообразным воспользоваться реакцией деарилирования при помощи солей металлов. В 1934 г. при изучении действия сулемы на различные металлоорганические соединения, в частности и на Ar_4Pb, было отмечено, что реакция задерживается на отщеплении двух ароматических радикалов. «Никаких признаков того, что реакция может быть задержана на стадии образования $C_6H_5PbCl_3$ не было обнаружено» [12]. Такое направление процесса зависело от того, что исходным продуктом был практически не растворимый в органических растворителях двухлористый дифенилсвинец, а также от того, что авторы стремились к галоидным соединениям $ArPbX_3$, генетически связанным с неустойчивым четыреххлористым свинцом. Следовательно, необходимо было заменить галоид на остаток органической кислоты и, как показал опыт, соблюдать очень мягкие условия (комнатная температура, все исходные продукты в растворе).

Действительно, при добавлении раствора соли двухвалентной ртути в органической кислоте к свинцовоорганическому соединению, также растворенному в органической кислоте, гладко и в зависимости от количества молей ртутной соли происходит отщепление одного, двух, трех или четырех радикалов:

а) $(C_6H_5)_4Pb + Hg(OOCR)_2 \rightarrow (C_6H_5)_3PbOOCR + C_6H_5HgOOCR;$

б) $(C_6H_5)_3PbOOCR + Hg(OOCR)_2 \rightarrow (C_6H_5)_2Pb(OOCR)_2 + C_6H_5HgOOCR;$

в) $(C_6H_5)_2Pb(OOCR)_2 + Hg(OOCR)_2 \rightarrow C_6H_5\cdot Pb(OOCR)_3 + C_6H_5HgOOCR;$

г) $C_6H_5Pb(OOCR)_3 + Hg(OOCR)_2 \rightarrow Pb(OOCR)_4 + C_6H_5HgOOCR.$

Для нас существенный интерес представлял переход по уравнению (в) [переходы по (а) и (б) могут быть осуществлены и другими путями].

Чистота продукта и химический состав $ArPbX_3$ доказаны повторными сходящимися анализами. Дополнительные доказательства строения основываются на:

а) определении числа кислотных групп, равного трем:

$$C_6H_5Pb(OOCR)_3 + 3KOH \rightarrow C_6H_5PbOOH + 3RCOOK + H_2O;$$

б) на отщеплении последней (четвертой) фенильной группы при помощи одного моля соли ртути с образованием кристаллического тетраизобутирата свинца:

$$C_6H_5Pb[OOC\cdot CH(CH_3)_2]_3 + Hg[OOCCH(CH_3)_2]_2 \rightarrow Pb[OOCCH(CH_3)_2]_4 + C_6H_5HgOOCCH(CH_3)_2;$$

в) на превращении путем замены кислотных остатков триизобутирата фенилсвинца в соответствующий трибензоат фенилсвинца:

$$C_6H_5Pb\,[OOCCH\,(CH_3)_2]_3 + 3C_6H_5COOH \rightarrow C_6H_5Pb\,(OOCC_6H_5)_3 + 3\,(CH_3)_2\,CHCOOH;$$

г) на превращении путем гидролиза триизобутирата фенилсвинца в фенилплюмбоновую кислоту и далее, через эту стадию, в триацетат фенилсвинца:

$$C_6H_5Pb\,[OOCCH\,(CH_3)_2]_3 \xrightarrow[H_2O]{NH_4OH} C_6H_5PbOOH \xrightarrow{3CH_3COOH} C_6H_5Pb\,(OOCCH_3)_3.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Триацетат фенилсвинца

1,92 г (1 мол.) уксуснокислой ртути растворяли при слабом нагревании в 40 мл ледяной уксусной кислоты и сюда после охлаждения до комнатной температуры прибавляли 2,88 г (1 мол.) диацетата дифенилсвинца [3], который легко растворялся. По мере хода реакции количество уксуснокислой ртути уменьшалось; присутствие ее в реакционной массе определялось нами на основе следующей известной качественной реакции: если нанести каплю на блестящую медную пластинку, то через несколько секунд появляется темное пятно, которое после трения светлеет. По интенсивности этой реакции можно судить примерно о концентрации соли ртути, не вошедшей в реакцию. Через сутки, когда реакция практически окончена, к реакционной массе прибавляли по каплям из микробюретки 1,28 мл 4,7 N раствора хлористого водорода в спирте (что отвечает 1 молю) для превращения образовавшейся уксуснокислой фенилртути в хлористую фенилртуть. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали спиртом. Температура плавления осадка 253°, а после кристаллизации из ксилола 258°, что отвечает температуре плавления хлористой фенилртути. Выход 1,6 г (80% от теорет.). Фильтрат оставляли в вакуум-эксикаторе над едким кали до испарения уксусной кислоты. Твердый остаток в количестве 3,63 г растворяли в 15 мл горячего сухого свежеперегнанного этилацетата и фильтровали. Фильтрат охлаждали в смеси соли и льда; выделившиеся кристаллы отсасывали, промывали гексаном. Выход триацетата фенилсвинца с т. пл. 101—102° равен 2,19 г (79% от теорет.).

1 г продукта еще раз перекристаллизовывали из 6 мл горячего этилацетата, промывали гексаном, затем эфиром, сушили в вакууме в течение 5 мин. при температуре 61° (обогревание парами хлороформа), а затем полчаса в вакууме при комнатной температуре. После растирания в ступке сушили повторно таким же образом. Получено 0,5 г вещества с неизменившейся т. пл. 101—102°.

Найдено %: Pb 45,03; 45,17

$C_{12}H_{14}O_6Pb$. Вычислено %: Pb 44,92

Определение числа ацетатных групп. Навеску в 0,0649 г вещества растворяли в спирте, к раствору приливали избыток 0,1 N раствора едкого натра, кипятили около часа, разбавляли водой и оттитровывали избыток едкого натра 0,1 N серной кислотой. Количество затраченного на взаимодействие со свинцовоорганическими соединениями едкого натра равно 4,45 мл. Каждой ацетатной группе отвечает 1,41 мл 0,1 N раствора щелочи, трем группам — 4,23 мл.

Триацетат фенилсвинца представляет собой белые рыхлые ватообразные иглы, очень хорошо растворимые на холоду в метиловом и этиловом спиртах, хлороформе и уксусной кислоте; он растворяется умеренно на холоду и хорошо при нагревании в этилацетате и бензоле; в эфире растворяется плохо, а в гексане не растворим даже при нагревании.

Триизобутират фенилсвинца

I. 2,16 г (1 мол.) желтой окиси ртути растворяли при слабом нагревании в 9 мл изомасляной кислоты, теплый раствор отфильтровывали от слабой мути и в фильтрате, при слабом нагревании, растворяли 5,32 г (1 мол.) диизобутирата дифенилсвинца [1]. Раствор оставляли в чашечке над щелочью в вакуум-эксикаторе. Через 5 дней выпавшие кристаллы отсасывали и промывали холодным гексаном. Вещество высушивали нагреванием в вакууме при 61° (обогревание кипящим хлороформом) в течение 5 мин., а затем в вакууме же при комнатной температуре не менее получаса. Выход триизобутирата фенилсвинца 2,5 г; т. пл. 76,5—77,5°. Маточник вновь оставляли в вакуум-эксикаторе; дополнительно выделялось еще 0,21 г вещества с той же температурой плавления. Общий выход триизобутирата фенилсвинца 2,71 г (48,8% от теорет.). 0,5 г вещества перекристаллизовывали при осторожном нагревании из 3 мл сухого гексана. Выделившиеся хорошо образованные кристаллы промывали гексаном и высушивали. Выход 0,4 г; т. пл. 77—78°. Повторная кристаллизация из гексана температуры плавления не меняет.

Найдено %: Pb 38,04; 37,85
$C_{18}H_{26}O_6Pb$. Вычислено %: Pb 37,99

Вещество может быть перекристаллизовано и из спирта, однако в этом случае при плавлении в капилляре расплав остается мутным.

II. 2,16 г (1 мол.) желтой окиси ртути растворяли в 20 мл изомасляной кислоты и сюда добавляли 5,32 г (1 мол.) диизобутирата дифенилсвинца, который легко растворялся. Реакционную смесь оставляли при комнатной температуре на 12 дней. После отделения хлористой фенилртути, как описано выше, от фильтрата с водяной бани при 2 мм отгоняли две трети всего количества изомасляной кислоты (нагревание не выше 40°). Далее вели обработку одним из следующих приемов: 1) остаток переносили в чашечку и оставляли в вакуум-эксикаторе над щелочью. Через 8 дней образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали гексаном, высушивали, как описано выше. Выход 2,75 г (50,5% от теорет.); т. пл. 77—78°; 2) остаток охлаждали в смеси льда с солью. Выделившиеся кристаллы отфильтровывали, промывали гексаном, маточник разбавляли 2 раза гексаном и вновь охлаждали. Выход несколько меньше, чем в первом случае. Триизобутират фенилсвинца — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое на холоду: в спирте, ацетоне, хлороформе, бензоле; умеренно — в гексане на холоду, хорошо — при нагревании.

Трибензоат фенилсвинца

0,55 г (1 мол.) триизобутирата фенилсвинца (см. выше) вносили в горячий раствор 0,44 г (1 моль + 20 % избытка) бензойной кислоты в 8 мл гексана. Раствор нагревали до кипения и оставляли для кристаллизации до следующего дня. Выпавший осадок отсасывали, промывали последовательно горячим гексаном, спиртом, эфиром. Осадок (0,4 г) перекристаллизовывали из 1,5 мл сухого бензола, промывали гексаном, сушили в вакууме при 61° (обогревание кипящим хлороформом). Выход 0,27 г (41,5% от теорет.); т. пл. 149,5—151°.

Найдено %: Pb 32,08; 32,07
$C_{27}H_{20}O_6Pb$. Вычислено %: Pb 32,01

Трибензоат фенилсвинца—белое кристаллическое вещество, на холоду очень хорошо растворяется в хлороформе, хорошо в этилацетате и бензоле, в спирте умеренно растворим на холоду и хорошо — при нагревании; в лигроине и гексане не растворяется.

Фенилплюмбоновая кислота

Раствор 0,27 г триизобутирата фенилсвинца в 5 мл абсолютного спирта вносили по каплям и при энергичном перемешивании в 6 мл 5%-ного аммиака. Реакция происходила без заметного повышения температуры. Мгновенно появлялся аморфный, слегка желтоватый осадок. После сливания растворов перемешивание продолжали еще 3 часа и реакционную смесь оставляли до следующего дня. Выпавший осадок отсасывали, тщательно промывали последовательно водой, спиртом, эфиром и высушивали в течение 1 часа в вакууме при 100°. Осадок тщательно растирали и сушили дополнительно 1 час 20 мин. в тех же условиях. Выход 0,15 г (88,5% от теорет.).

Фенилплюмбоновая кислота представляет собой желтоватое аморфное вещество; она горит коптящим пламенем со вспышкой, оставляя на шпателе желтый налет окислов свинца, характерный для свинцовоорганических соединений. Вещество хорошо растворяется в разбавленной соляной кислоте на холоду и с трудом в избытке концентрированной (40—50%) щелочи.

Найдено %: Pb 64,99; 65,58
$C_6H_6O_2Pb$. Вычислено %: Pb 65,31

Фенилплюмбоновая кислота, высушенная указанным выше способом, спокойно реагирует с концентрированной серной кислотой (первая стадия при анализе). Недостаточно хорошо высушенная плюмбоновая кислота при смешении с серной кислотой воспламеняется (вспышка), поэтому фенилплюмбоновую кислоту следует обрабатывать в первый момент очень осторожно, несколькими каплями серной кислоты, предварительно охлажденной в смеси льда и соли. Фенилплюмбоновая кислота при более продолжительном высушивании подвергается ангидридизации Так, вещество, высушенное в течение 6 час. в тех же условиях, содержит свинца 66,47% (вычислено для $C_6H_5PbO.O.PbO.C_6H_5$ Pb 67, 22%).

Фенилплюмбоновая кислота легко растворяется как в минеральных, так и в органических кислотах. 0,2 г фенилплюмбоновой кислоты растирали на холоду с 0,34 г (двукратный избыток) изомасляной кислоты и оставляли раствор в вакуум-эксикаторе над щелочью. На следующий день после внесения кристаллика триизобутирата фенилсвинца как затравки реакционная смесь нацело затвердевала. Кристаллы после перекристаллизации из гексана имели т. пл. 77—78°. Триизобутират фенилсвинца, полученный путем деарилирования диизобутирата дифенилсвинца, плавится при 77—78°. Смесь веществ депрессии температуры плавления не дает.

Превращение триацетата фенилсвинца в триизобутират фенилсвинца через стадию фенилплюмбоновой кислоты

Раствор 2 г триацетата фенилсвинца в 30 мл абсолютного спирта приливали по каплям, при энергичном механическом перемешивании, к 50 мл 5%-ного аммиака. После сливания реагентов перемешивали еще 3 часа и оставляли до следующего дня. Осадок отсасывали, промывали последовательно водой, спиртом, эфиром и высушивали в вакууме при 100° в течение одного часа. Осадок растирали в ступке и сушили еще один час в тех же условиях. Выход 0,9 г (66% от теорет.).

0,25 г (1 мол.) свежеполученной фенилплюмбоновой кислоты растирали с 0,24 г (3 мол. + 15% избытка) изомасляной кислоты. Реакционную смесь разбавляли бензолом и фильтровали. Фильтрат помещали в вакуум-эксикатор над щелочью и парафином для удаления растворителей. Остаток представлял собой густое масло, которое при внесении кристаллика

триизобутирата фенилсвинца закристаллизовывалось нацело. Вещество после одной или двух кристаллизаций из гексана плавится при 77—78°. Триизобутират фенилсвинца имеет т. пл. 77—78°. Смесь веществ депрессии температуры плавления не дает.

Некоторые свойства триацетата фенилсвинца и триизобутирата фенилсвинца

Хлороформенный раствор иода и каждого из этих веществ при сливании при комнатной температуре, а также при продолжительном кипячении, не обесцвечивается. Если раствор оставить стоять до следующего дня, то постепенно окраска раствора бледнеет и появляется осадок иодистого свинца. Через сутки раствор все еще сохраняет четкую слабо фиолетовую окраску. Триацетат фенилсвинца и триизобутират фенилсвинца при кипячении с водой гидролизуются. Исходный кристаллический осадок превращается в аморфный и появляется запах свободной органической кислоты. Гидролиз медленно идет и при комнатной температуре. Вещество, оставленное на воздухе на 5—6 дней, имеет пониженную и нечеткую температуру плавления. Продукты гидролиза (видимо, основные соли, пока ближе нами не исследованные) при добавлении 15—20%-ной щелочи легко переходят в раствор, то же имеет место и при подкислении; в соде осадок не растворяется ни при комнатной температуре, ни при нагревании. Если триизобутират или триацетат фенилсвинца гидролизовать на холоду 5%-ным аммиаком, то получающаяся здесь свежеосажденная фенилплюмбоновая кислота гладко растворяется в 15—20%-ной щелочи в отличие от высушенной кислоты (см. выше), где растворение происходит с трудом.

Деарилирование триизобутирата фенилсвинца диизобутиратом ртути

0,55 г (1 мол.) триизобутирата фенилсвинца растворяли при слабом нагревании в 1,2 мл изомасляной кислоты и смешивали с раствором 0,217 г (1 мол.) желтой окиси ртути в 0,8 мл изомасляной кислоты. Реакция шла медленно, и проба на диизобутират ртути с медной пластинкой была положительна; капля раствора при разбавлении водой не выделяла двуокиси свинца (отсутствие в смеси тетраизобутирата свинца). Через 4 дня проба на присутствие иона ртути еще положительна, однако при смешении капли реакционной массы с водой уже выделялась бурая муть двуокиси свинца. На дне колбочки постепенно появлялись хорошо образованные кристаллы. Через 10 дней реакционную массу охлаждали льдом, выпавший осадок отсасывали, промывали гексаном. Выход 0,2 г (36% от теорет.); т. пл. 114°. Температура плавления тетраизобутирата свинца 114° (см. ниже). Вещество, смешанное с заведомым тетраизобутиратом свинца, депрессии температуры плавления не дает; на воздухе вещество разлагается, с водой дает бурый осадок двуокиси свинца. Маточник (даже после 10-дневного стояния) еще содержит некоторое количество диизобутирата ртути.

Тетраизобутират свинца

В круглодонной колбе с насадкой для перегонки в вакууме нагревали при 12—15 мм на водяной бане 17,6 г (1 мол.) тетраацетата свинца и 70 г (20 мол.; пятикратный избыток) изомасляной кислоты так, чтобы температура водяной бани постепенно поднималась до 70°. Реакция велась или без пропускания воздуха через капилляр или во избежание гидролиза пропускался воздух, предварительно прошедший через склянку Тищенко с серной кислотой. Уксусная кислота и часть изомасляной кислоты постепенно отгонялись в количестве, примерно равном 36 мл (половина общего объема реакционной массы), а из остатка после охлаждения выделялись хорошо образованные кристаллы тетраизобутирата свинца. Последний

отсасывался на воронке со стеклянным фильтром, верхняя часть которой защищена от влаги воздуха; кристаллы промывали небольшим количеством изомасляной кислоты, а изомасляную кислоту отмывали петролейным эфиром. Выход тетраизобутирата свинца 19 г (85,5% от теорет.); т. пл. 113—114° (температура плавления по Кольсону [13] 109°).

Вещество после промывания петролейным эфиром достаточно чисто и в кристаллизации не нуждается. Однако при отгонке слишком большого количества изомасляной кислоты тетраизобутират свинца получается с пониженной точкой плавления и его следует перекристаллизовывать из петролейного эфира с добавкой нескольких капель изомасляной кислоты (на 1 г тетраизобутирата свинца берется при нагревании 4 мл петролейного эфира).

Найдено %: Pb 36,92
$C_{16}H_{28}O_8Pb$. Вычислено %: Pb 37,32

Тетраизобутират свинца представляет собой белые кристаллы, хорошо растворимые на холоду в хлороформе, дихлорэтане, четыреххлористом углероде, бензоле, толуоле, ксилоле и менее растворимые в изомасляной кислоте. Вещество растворяется плохо на холоду и хорошо при нагревании в петролейном эфире и гексане; водой и спиртом разлагается.

ВЫВОДЫ

1. Деарилированием свинцовоорганических соединений Ar_2PbX_2 впервые получены представители нового класса $ArPbX_3$ (где Ar — ароматический радикал, X — остаток органической кислоты).

2. Описаны свойства и взаимные превращения триацетата фенилсвинца, триизобутирата фенилсвинца, трибензоата фенилсвинца, фенилплюмбоновой кислоты.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
1.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Панов, и К. А. Кочешков, ДАН 85, 1037 (1952); ЖОХ, 25, 489 (1955)
2. Е. М. Панов и К. А. Кочешков, ДАН 85, 1293 (1952).
3. М. М. Надь и К. А. Кочешков, ЖОХ 12, 409 (1942).
4. P. Austin, J. Am. Chem. Soc. 53, 1544 (1931).
5. К. А. Кочешков, ЖРФХО, 61, 1385 (1929).
6. G. Meyer, Ber. 16, 1442 (1883).
7. J. Druce, Chem. News 120, 229 (1920).
8. M. Lesbre, C. r. 200, 559 (1935); 204, 1822 (1937); 206, 1481 (1938); 210, 535 (1940).
9. G. Calingaert, H. Shapiro, F. Dykstra, L. Hess, J. Am. Chem. Soc. 70, 3902 (1948).
10. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Тетраэтилсвинец, Госхимтехиздат, М., 1946, стр. 37
11. H. Gilman, L. D. Apperson, J. org. chem. 4, 162 (1939).
12. А. Н. Несмеянов и К. А. Кочешков, ЖОХ 4, 1102 (1934).
13. Colson, C. r. 136, 1664 (1903).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

К. А. КОЧЕШКОВ и Е. М. ПАНОВ

СОЕДИНЕНИЯ КЛАССА Ar_2PbX_2 и $ArPbX_3$ В ПАРАТОЛИЛЬНОМ РЯДУ

При работе с паратолильными производными нового найденного нами класса $ArPbX_3$ [1] (где Ar — ароматический радикал; X — остаток органической кислоты)

$$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2Pb\,(OOCCH_3)_2 + Hg\,(OOCCH_3)_2 \longrightarrow p\text{-}CH_3C_6H_4Pb\,(OOCCH_3)_3 + p\text{-}CH_3C_6H_4HgOOCCH_3$$

мы встретились с затруднениями, связанными с синтезом исходного вещества Ar_2PbX_2.

В литературе [2] имеется указание, что диацетат (или диформиат) дипаратолилсвинца образуется при действии горячих кислот на тетрапаратолилсвинец. Однако, как известно, соединения класса Ar_4Pb для гомологов бензола доступны лишь в результате дополнительного арилирования Ar_3Pb [3]

$$Ar_3Pb \xrightarrow{Br_2} Ar_3PbBr \xrightarrow{ArMgX} Ar_4Pb.$$

Нерациональность применения для наших целей этой реакции, связанной с последующим отщеплением двух арильных групп, — очевидна. Поэтому мы исследовали ряд путей непосредственного перехода от Ar_3Pb к Ar_2PbX_2.

1. Прямое действие органических кислот при 120—140° на трипаратолилсвинец (где, вероятно предварительное диспропорционирование $4\,Ar_3Pb \rightarrow 3A_4Pb + Pb$) дает лишь небольшие выходы.

2. Синтез по схеме:

$$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3Pb \xrightarrow{J_2} (p\text{-}CH_3C_6H_4)_3PbJ \xrightarrow{J_2} (p\text{-}CH_3C_6H_4)_2PbJ_2 \xrightarrow{NaOH} (p\text{-}CH_3C_6H_4)_2PbO \xrightarrow{CH_3COOH} (p\text{-}CH_3C_6H_4)_2Pb\,(OOCCH_3)_2$$

не дает преимуществ перед предыдущим, так как для получения моно- и дигалогенида необходимы отдельные стадии. Кроме того, дигалогениды плохо растворимы в органических растворителях и получение из них соответствующей окиси затруднительно.

3. Мы нашли, что наиболее целесообразно идти следующим путем

$$3\,(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3Pb + 4HNO_3 \longrightarrow 3\,(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3\,PbNO_3 + NO + 2H_2O;$$
$$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_3\,PbNO_3 + HNO_3 \longrightarrow (p\text{-}CH_3C_6H_4)_2\,Pb\,(NO_3)_2 + CH_3C_6H_5;$$
$$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2\,Pb\,(NO_3)_2 + 2KOH \longrightarrow (p\text{-}CH_3C_6H_4)_2\,PbO + 2KNO_3 + H_2O;$$
$$(p\text{-}CH_3C_6H_4)_2\,PbO + 2RCOOH \longrightarrow (p\text{-}CH_3C_6H_4)_2\,Pb\,(OOCR)_2 + H_2O.$$

Азотнокислый дипаратолилсвинец, в отличие от соответствующего дигалогенида, растворим в горячем спирте и легко превращается спиртовым раствором едкого кали в соответствующую окись и далее в соль Ar_2PbX_2.

По вышеприведенной схеме были получены диацетат дипаратолилсвинца (выход 64%) и диизобутират дипаратолилсвинца (выход 48%), использованные для получения триацетата паратолилсвинца и триметакрилата паратолилсвинца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диацетат дипаратолилсвинца

1. В 75 мл концентрированной азотной кислоты, нагретой до кипения, маленькими частями при постоянном встряхивании вносили 7,5 г (1 мол.) трипаратолилсвинца [4], на что требуется примерно 20—25 мин. Реакция протекала очень энергично, каждая новая порция трипаратолилсвинца вызывала вспенивание смеси и выделение бурых паров окислов азота. Азотная кислота желтела, на дне колбы появлялся осадок динитрата дипаратолилсвинца. После введения всего количества трипаратолилсвинца нагревание продолжали еще несколько минут, затем реакционную смесь охлаждали, динитрат дипаратолилсвинца отсасывали и промывали водой.

Полученный таким образом сырой динитрат дипаратолилсвинца растворяли при нагревании в 80 мл спирта и к кипящему раствору прибавляли 2,2 г (2 мол. + 20% избытка) едкого кали в 25 мл спирта. Выпавший желтоватый осадок отсасывали и промывали последовательно спиртом и эфиром. Получено 5,25 г окиси дипаратолилсвинца.

3,2 г неочищенной окиси дипаратолилсвинца смешивали с 3 мл ледяной уксусной кислоты (разогревание). Для более полного растворения осадка смесь осторожно нагревали, причем часть осадка всех же оставалась нерастворенной. К смеси прибавляли 15 мл этилацетата, нагревали до кипения и отфильтровывали. Фильтрат охлаждали в смеси льда с солью. Выкристаллизовывалось 3,08 г диацетата дипаратолилсвинца с т. пл. 209—210°, что отвечает 64% от теоретического, считая на исходный трипаратолилсвинец. Вещество достаточно чисто; повторная кристаллизация из этилацетата температуры плавления не меняет.

Найдено %: Pb 40,29; 40,67
$C_{18}H_{20}O_4Pb$. Вычислено %: Pb 40,84

Диацетат дипаратолилсвинца представляет собой белое кристаллическое вещество с т. пл. 209—210° (по Полису [2] т. пл. 195°). Вещество очень хорошо растворяется на холоду в хлороформе и уксусной кислоте, хорошо — в метиловом и этиловом спирте. В бензоле, ацетоне и этилацетате на холоду растворяется умеренно, при нагревании — хорошо. В гексане и эфире растворяется очень плохо даже при нагревании.

Диизобутират дипаратолилсвинца

1. 1,2 г (1 мол.) трипаратолилсвинца смешивали с 2,2 г (10 мол.) изомасляной кислоты и нагревали в течение 1 часа при 120—140°. Из полученного раствора (лучше при разбавлении его в два раза гексаном) после охлаждения выделялись хорошо образованные кристаллы (0,41 г) с т. пл. 198—202°. После перекристаллизации из бензола точка плавления повышалась до 202—203°. Выход 0,3 г. Повторная кристаллизация из бензола температуры плавления не меняет.

Найдено %: Pb 36,96; 36,90
$C_{22}H_{28}O_4Pb$. Вычислено %: Pb 36,78

Определение числа кислотных остатков. На навеску в 0,0698 г полученного вещества затрачено 2,85 мл 0,1 N едкого натра; 0,0698 г диизобутирата дипаратолилсвинца эквивалентны 2,48 мл 0,1 N раствора едкого натра.

2. 4 г (1 мол.) неочищенной окиси дипаратолилсвинца (см. выше) смешивали с 4 мл (~4 мол.) изомасляной кислоты и осторожно нагревали. К смеси прибавляли 6 мл этилацетата, нагревали до кипения и отфильтровывали от нерастворившегося осадка. Из фильтрата выделялись кристаллы с т. пл. 202—203°. Вещество не дает депрессии температуры плавления с диизобутиратом дипаратолилсвинца, полученным способом, описанным выше. Выход 2,7 г (48,3% от теорет.).

Диизобутират дипаратолилсвинца очень хорошо растворяется на холоду в хлороформе, хорошо — в метиловом, этиловом спирте и этилацетате; умеренно — на холоду и хорошо при нагревании в бензоле, ацетоне, четыреххлористом углероде и не растворяется даже при нагревании в эфире и гексане.

Триацетат паратолилсвинца

1,59 г (1 мол.) уксуснокислой ртути растворяли при слабом нагревании в 45 мл ледяной уксусной кислоты и в теплый раствор прибавляли 2,5 г (1 мол.) диацетата дипаратолилсвинца (см. выше), который легко растворялся. Через сутки реакция на ион ртути на медной пластинке отрицательна. К реакционной смеси по каплям приливали 1,9 мл 2,62 *N* спиртового раствора хлористого водорода (1 мол.). Выпавший осадок представлял собой хлористую паратолилртуть с т. пл. 238° (по Несмеянову — т. пл. 238—239° [5]). Выход 1,5 г (86% от теорет.). Фильтрат оставляли в вакуум-эксикаторе над щелочью до удаления уксусной кислоты. Остаток представлял собой густое масло, которое при растирании закристаллизовывался. Выход сырого продукта 2—2,2 г; его перекристаллизовывали из 6 мл горячего свежеперегнанного этилацетата, подкисленного каплей уксусной кислоты. Фильтрат охлаждали в смеси льда с солью. Получено 1,6 г (67% от теорет.) триацетата паратолилсвинца с т. пл. 84—86°. Температура плавления после повторной кристаллизации из горячего этилацетата 86—88° и далее не меняется.

Найдено %: Pb 43,19
$C_{13}H_{16}O_6Pb$. Вычислено %: Pb 43,59

При кристаллизации вещества из бензола оно кристаллизуется с одной молекулой растворителя.

1 г вещества растворяли в 3 мл горячего бензола. Раствор фильтровали и разбавляли 3 мл гексана. Выделившиеся кристаллы (0,6 г) высушивали в вакууме при 61° (обогревание парами хлороформа) в течение 5 мин. и 30 мин. — в вакууме же при комнатной температуре

Найдено %: Pb 37,60
$CH_3C_6H_4Pb(OOCCH_3)_3 \cdot C_6H_6$. Вычислено %: Pb 37,49

Кристаллизационный бензол может быть полностью удален лишь при двухдневном высушивании тонко растертого вещества в вакууме при комнатной температуре (найдено %: Pb 43,44).

Триацетат паратолилсвинца представляет собой рыхлые кристаллы, очень хорошо растворимые на холоду в метиловом и этиловом спирте, хлороформе и уксусной кислоте. В этилацетате, ацетоне и бензоле растворяется на холоду умеренно, при нагревании — хорошо; в гексане и эфире не растворим даже при нагревании.

Триметакрилат паратолилсвинца

0,36 г. (1 мол.) триацетата паратолилсвинца растворяли в 1,5 мл абсолютного спирта, фильтровали, к фильтрату приливали 0,39 мл (6 мол.) метакриловой кислоты и ставили в смесь льда с солью. Через несколько

минут появлялись хорошо образованные игловидные кристаллы, которые отсасывали и перекристаллизовывали из гексана. Выход 0,17 г (42% от теорет.)

Найдено %: Pb 37,31; 37,08
$C_{19}H_{22}O_6Pb$. Вычислено %: Pb 37,44

Триметакрилат паратолилсвинца выше 120° постепенно разлагается, не плавясь. Вещество представляет собой игловидные кристаллы, хорошо растворимые на холоду в этилацетате, хлороформе и бензоле. В метиловом и этиловом спирте, ацетоне растворяется на холоду умеренно, при нагревании хорошо, в эфире и гексане даже при нагревании растворяется плохо.

Паратолилплюмбоновая кислота

Раствор 0,5 г. триацетата паратолилсвинца в 10 мл абсолютного спирта вносили по каплям при энергичном механическом перемешивании в 12 мл 5%-ного аммиака. Мгновенно появлялся белый аморфный осадок. Реакционную смесь перемешивали 3 часа и оставляли до следующего дня. Выпавшую паратолилплюмбоновую кислоту отфильтровывали, тщательно промывали последовательно водой, спиртом и эфиром (на фильтре вещество несколько желтеет) и высушивали в течение 1 часа в вакууме при 100°. Осадок тщательно растирали и сушили дополнительно 1 час в тех же условиях. Выход 0,18 г (60% от теорет.).

Найдено %: Pb 62,19; 62,52
$C_7H_8O_2Pb$. Вычислено %: Pb 62,55

Паратолилплюмбоновая кислота представляет собой белое или слегка желтоватое аморфное вещество; она хорошо растворяется в разбавленной соляной кислоте, а также в органических кислотах на холоду и с трудом — в избытке концентрированной (40—50%) щелочи. Кипячение паратолилплюмбоновой кислоты с концентрированной соляной кислотой приводит к образованию толуола (отщепление толильной группы).

Превращение триацетата паратолилсвинца в триметакрилат паратолилсвинца через стадию паратолилплюмбоновой кислоты

Раствор 0,5 г триацетата паратолилсвинца в 10 мл абсолютного спирта вносили по каплям при энергичном перемешивании в 12 мл 5%-ного аммиака. Мгновенно появлялся белый аморфный осадок. Реакционную смесь перемешивали три часа и оставляли до следующего дня. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали последовательно водой, спиртом и эфиром и высушивали в вакууме при 100°. Свежеполученную паратолилплюмбоновую кислоту растирали с метакриловой кислотой, разбавляли бензолом, фильтровали и помещали в вакуум-эксикатор до удаления растворителя. Остаток кристаллизовали из гексана. Получены характерные для триметакрилата игловидные кристаллы.

Найдено %: Pb 37,08; 37,13
$C_{19}H_{22}O_6Pb$. Вычислено %: Pb 37,44

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза соединений класса Ar_2PbX_2 (где Ar — ароматический радикал; X — остаток органической кислоты) из Ar_3Pb на примерах диацетата дипаратолилсвинца и диизобутирата дипаратолилсвинца.

2. Получены представители нового класса соединений триацетат паратолилсвинца и из него путем переацидирования — триметакрилат паратолилсвинца.

3. Описан новый представитель класса арилплюмбоновых кислот — паратолилплюмбоновая кислота.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
3.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Панов и К. А. Кочешков, ДАН 85, 1037, 1293 (1952).
2. A. Polis, Ber. 21, 3424 (1888).
3. К. А. Кочешков, Синтетические методы в области металлоорганических соединений элементов IV группы, Изд. АНСССР, М.— Л., 1947, стр. 88.
4. H. Gilman, J. C. Bailie, J. Am. Chem. Soc. 61, 731 (1939).
5. А. Н. Несмеянов, ЖРФХО 61, 1393 (1929).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

А. А. БАЛАНДИН, О. К. БОГДАНОВА и А. П. ЩЕГЛОВА

О СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ АДСОРБЦИОННОГО ВЫТЕСНЕНИЯ БУТИЛЕНА ВОДОЙ С КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

При изучении действия катализаторов важно знать свойства проме-куточного адсорбционного комплекса, образующегося между реагирую-щим веществом и катализатором. К числу таких свойств относится ад-сорбционный коэффициент вещества на каталитически активной поверх-ности, экспериментальный метод нахождения которого был рассмотрен ранее [1,2].

Адсорбционный коэффициент a представляет собой не что иное, как константу адсорбционного равновесия, а величина z, которая была на-звана относительным адсорбционным коэффициентом, является констан-той равновесия адсорбционного вытеснения одного вещества другим с активной поверхности.

В самом деле, обозначим через s общее число однородных катали-тически активных центров на данной поверхности, а через s_0, s_1, s_2, ..., s_n — число этих центров, свободных (s_0) и адсорбировавших соответственно по одной молекуле веществ A_1, A_2, ... A_n из газовой фазы. Отношения

$$\left.\begin{aligned} N_0' &= s_0/s \\ N_1' &= s_1/s \\ N_2' &= s_2/s \\ &\cdots\cdots \\ N_n' &= s_n/s \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

будут молярными долями свободных центров и адсорбционных компле-ксов на поверхности. Обозначим далее через N_1, N_2, ..., N_n молярные доли вещества A_1, A_2, ..., A_n в газе, имеющем общее давление P, а через k_1, k_2 ... k_n — константы скорости адсорбции, а через k_{-1}, k_{-2}... k_{-n} — константы скорости десорбции. Для адсорбционного равновесия, приравнивая друг другу скорости адсорбции и десорб-ции, имеем:

$$\left.\begin{aligned} k_1N_1PN_0' &= k_{-1}N_1' \\ k_2N_2PN_0' &= k_{-2}N_2' \\ &\cdots\cdots\cdots \\ k_nN_nPN_0' &= k_{-n}N_n' \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

$$N_1' + N_2' + \ldots N_n' + N_0' = 1 \qquad (3)$$

Из уравнения (2) мы легко убеждаемся в том, что константы адсорбционного равновесия $a_1, a_2, \ldots a_n$ соответственно равны

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{N_1'}{N_1 N_0'} \cdot \frac{1}{P} \\ a_2 &= \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{N_2'}{N_1 N_0'} \cdot \frac{1}{P_1} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ a_n &= \frac{k_n}{k_{-n}} = \frac{N_n'}{N_n N_0'} \cdot \frac{1}{P} \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

При этом константы равновесия адсорбции $a_1, a_2, \ldots a_n$, равные отношению констант скоростей адсорбции и десорбции, относятся построчно к следующим динамическим равновесиям:

$$\left.\begin{aligned} &A_1\,(\text{газ}) + S\,(\text{пов.}) = A_1 \cdot S\,(\text{пов.}) \\ &A_2\,(\text{газ}) + S\,(\text{пов.}) = A_2 \cdot S\,(\text{пов.}) \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ &A_n\,(\text{газ}) + S\,(\text{пов.}) = A_n \cdot S\,(\text{пов.}) \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Через $A_1 \cdot S, A_2 \cdot S, \ldots A_n \cdot S$ здесь обозначены адсорбционные комплексы. Но величины $a_1, a_2, \ldots a_n$ в то же время представляют собой не что иное, как адсорбционные коэффициенты в изотерме Ленгмюра. Действительно, те же уравнения (4) дают

$$\left.\begin{aligned} N_1' &= a_1 N_1 P N_0' \\ N_2' &= a_2 N_2 P N_0' \\ &\ldots\ldots\ldots \\ N_n' &= a_n N_n P N_0'. \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Присоединим сюда еще тождество

$$N_0' = N_0'. \quad (7)$$

Складывая уравнения (6) и (7) и принимая во внимание уравнение (3), находим:

$$1 = (a_1 N_1 P + a_2 N_2 P + \ldots + a_n N_n P + 1) N_0' \quad (8)$$

Определяя из уравнения (8) N_0' и подставляя его в первое из уравнений (6), приходим к изотерме Ленгмюра для смесей:

$$N_1' = \frac{a_1 N_1 P}{1 + a_1 N_1 P + a_2 N_2 P + \ldots + a_n N_n P}. \quad (9)$$

Итак, мы действительно получили, что константы равновесия $a_1, a_2, \ldots$ $\ldots a_n$ представляют собой адсорбционные коэффициенты.

Между молярными долями, парциальными давлениями p и концентрациями [A] для каждого компонента газовой смеси, как известно, существуют соотношения вида

$$N_1 P = p_{A_1} = [A_1]\,RT, \quad (10)$$

Подставляя это в уравнение (9), можно выразить изотерму в других переменных — парциальных давлениях или концентрациях. Следует заметить, что каждый член в знаменателе (и в числителе) уравнения (9) безразмерен и потому постоянные коэффициенты в членах знаменателя должны иметь размерность, обратную размерности соответствующей переменной.

При достаточно высоких давлениях или концентрациях можно пренебречь единицей в знаменателе в уравнении (9). Тогда, вследствие очевидных сокращений, постоянные коэффициенты будут сохранять свое значение независимо от того, в каких переменных N, P или [A] выражена изотерма, и будут равны адсорбционным коэффициентам. Так, выбрав в качестве переменных концентрации, получим

$$N'_1 = \frac{a_1 [A_1]}{a_1 [A_1] + a_2 [A_2] + \ldots + a_n [A_n]}. \quad (11)$$

Разделим теперь числитель и знаменатель на a_1, тогда

$$N'_1 = \frac{[A_1]}{[A_1] + z_2 [A_2] + \ldots + z_n [A_n]}, \quad (12)$$

где $z_2, \ldots z_n$ — безразмерные величины, относительные адсорбционные коэффициенты:

$$\left. \begin{aligned} z_2 &= a_2/a_1 \\ z_n &= a_n/a_1 \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Для выяснения их физического смысла подставим в уравнение (13) значения $a_1, a_2, \ldots a_n$ из уравнения (4), тогда

$$z_2 = \frac{N'_2 N_1}{N'_1 N_2}, \quad (14)$$

и это не что иное, как константа равновесия процесса адсорбционного вытеснения вещества A_1 с поверхности веществом A_2

$$A_1 \cdot S\,(пов.) + A_2\,(газ) = A_2 \cdot S\,(пов.) + A_1\,(газ) \quad (15)$$

и вообще

$$z_n = \frac{N'_n N_1}{N'_1 N}, \quad (16)$$

что является константой равновесия для процесса

$$A_1 \cdot S\,(пов.) + A_n\,(газ) = A_n \cdot S\,(пов.) + A_1\,(газ). \quad (17)$$

Поскольку $a_1, a_2, \ldots a_n$ и $z_2, \ldots z_n$ — константы равновесия, то на основании химической термодинамики можно перейти от них к свободным энергиям.

На этом основании мы видим, что стандартная свободная энергия образования адсорбционных комплексов из веществ $A_1, A_2, \ldots A_n$ в газообразном состоянии и свободной поверхности равна

$$\left. \begin{aligned} \Delta F^\circ (A_1) &= -RT \ln a_1, \\ \Delta F^\circ (A_2) &= -RT \ln a_2, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \Delta F^\circ (A_n) &= -RT \ln a_n, \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

причем свободные энергии построчно относятся к процессам уравнения (5).

Стандартные свободные энергии вытеснения равны

$$\left. \begin{aligned} \Delta F^\circ (A_2, A_1) &= -RT \ln z_2, \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \Delta F^\circ (A_n, A_1) &= -RT \ln z_n, \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

где $\Delta F^\circ (A_2, A_1)$ и $\Delta F^\circ (A_n, A_1)$ относятся соответственно к процессам уравнений (15) и (17).

Интересно, что величины z (вследствие своей безразмерности), а также получаемые из них свободные энергии вытеснения — инварианты относительно замены переменных N, P и [A], в которых выражены изотермы, и относительно изменения системы единиц измерения адсорбционных коэффициентов. Наоборот, в уравнениях (18), зависящих от a, при таких изменениях появляются (если рассматривать любые давления) постоянные члены, определяющие стандартное состояние.

Находя теперь по уравнению (1) не долю N_1', а самую поверхность s_1, занятую реагирующим веществом A_1, и, полагая скорость реакции dx/dt пропорциональной последней, приходим к кинетическому уравнению

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{[A_1]}{[A_1] + z_2 [A_2] + \ldots + z_n [A_n]}, \qquad (20)$$

где k — константа скорости каталитической реакции, включающая в себя величину активной поверхности. Заметим, что в выводе не ставилось никаких ограничений относительно числа веществ n.

Таким образом, находя из кинетических определений относительные адсорбционные коэффициенты по методу, разработанному ранее [1], мы получаем возможность экспериментально измерить стандартные свободные энергии вытеснения на самих каталитически активных центрах, а не на суммарной поверхности катализатора. Аналогично, взяв вместо уравнения (12) в основу уравнение (9), можно находить стандартные свободные энергии адсорбции на каталитически активных центрах.

В качестве примера применения изложенных взглядов ниже рассматривается влияние паров воды на дегидрогенизацию бутилена в бутадиен. В предыдущей работе [1] была изучена кинетика каталитической дегидрогенизации бутилена в бутадиен и разработана экспериментальная методика, позволившая исключить из рассмотрения ряд осложняющих моментов, в том числе — легко идущую полимеризацию бутадиена с образованием углистой пленки, отравляющей катализатор. Было найдено, что скорость дегидрогенизации мало зависит от давления, понижение которого уменьшает скорость полимеризации. Найдено кинетическое уравнение реакции дегидрогенизации и измерены относительные адсорбционные коэффициенты. Найдено, что адсорбционные коэффициенты бутилена, бутадиена и водорода при 560° относятся между собой, как 1 : 9,5 : 0,8. Показано, что формула для определения адсорбционных коэффициентов действительно дает достаточно постоянные значения a, независимо от концентраций.

В настоящей работе в первую очередь было необходимо выяснить, какой тип отравления — постоянное или временное — мы имеем в случае прибавления паров воды. При временном отравлении можно применить метод нахождения адсорбционных коэффициентов и свободных энергий адсорбционного вытеснения; при постоянном отравлении требуется другой подход (см. ниже).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведены измерения скоростей дегидрогенизации бинарных смесей бутилен — водяной пар различных составов. Для выяснения степени разложения бутадиена было исследовано поведение бинарных смесей бутадиен — водяной пар, а также были поставлены опыты по дегидрогенизации бутилена после предварительной обработки катализатора водяным паром.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Опыты проводились по проточному методу в приборе, описанном ранее [1], с тем только изменением, что непосредственно перед поступлением бутилена (или бутадиена) в печь к нему добавлялось определенное количе-

ство водяного пара. С этой целью газ из газометра, пройдя реометр, поступал в водяной сатуратор, представляющий собой цилиндр, снабженный электрической спиралью для нагревания воды, термометром, бюреткой с водой, для поддержания одного и того же уровня воды в сатураторе, и двумя трубками для входа и выхода газа. Газ из сатуратора непосредственно поступал в кварцевую трубку, нагреваемую в электропечи. Отходящий после печи газ проходил в приемник, снабженный шариковым холодильником, где конденсировались пары воды, и собирался в газометре над насыщенным раствором поваренной соли.

Температура измерялась внутри слоя катализатора нихромконстантановой термопарой, заключенной в кварцевый карман, по потенциометру и поддерживалась с точностью ± 0,25°. Скорость прохождения газа контролировалась по реометру и в течение опыта была постоянной. Степень насыщения бутилена (или бутадиена) парами воды определялась из упругости паров при данной температуре и, там где возможно, контролировалась по весу собранной в приемнике воды.

Опыты проводились с 2 мл хромового катализатора и 4 мл кварца (битый кварц); последний засыпался перед катализатором для прогревания газа. После каждого опыта катализатор продувался воздухом при температуре 600°. Перед началом опыта в течение 3 мин. пропускался азот для вытеснения воздуха из установки, а затем начинался опыт. Отбор газа для анализа производился спустя 3 мин. от начала опыта.

Объемы газов приводились к нормальным условиям. В собранном газе определялось содержание бутадиена по малеиновому ангидриду, бутилена и бутадиена — поглощением 84%-ной серной кислотой, этилена — поглощением раствором сульфата ртути в серной кислоте, водород и предельные — сожжением над окисью меди. Отходящие газы от некоторых опытов контролировались на содержание в них CO аммиачным раствором полухлористой меди. CO и CO_2 в газах обнаружено не было, что говорит об отсутствии химического взаимодействия углеводородов с водой в данных условиях.

Исходный бутилен готовился из н. бутилового спирта и очищался разгонкой на колонке Дэвиса. В качестве источника бутадиена служила бутадиеновая фракция с завода СК, очищенная от высших углеводородов, следующего состава: 90,8—91% бутадиена и 9—9,2% бутилена.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

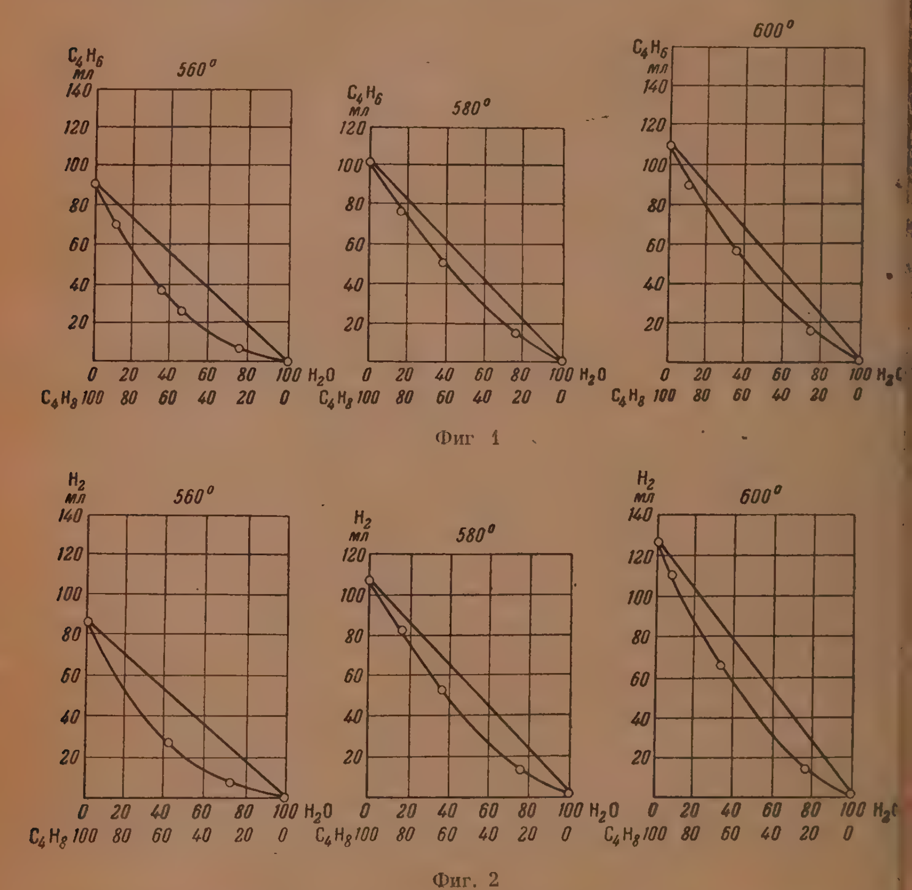
Опыты со смесями бутилен — водяной пар проводились при температуре 560, 580 и 600° с объемной скоростью 16 000 л на л/час. Степень разбавления бутилена парами воды варьировалась 9—75 объемн. %. Для всех этих условий определялось количество образовавшегося бутадиена, а также производился анализ продуктов реакции по методам, указанным выше. Полученные результаты собраны в табл. 1 и расположены так, что опыты при одной и той же температуре идут в порядке возрастания содержания водяного пара в смеси. В конце каждой серии опытов приведен контрольный опыт.

На фиг. 1 изображена зависимость количества образовавшегося в единицу времени (5 мин.) бутадиена от состава пропускаемой смеси бутилен — вода. На фиг. 2 аналогичные результаты приведены для зависимости количества выделившегося водорода от состава исходной смеси бутилен — вода. Кривые в обоих случаях очень близки между собой, из чего следует, что побочное разложение было невелико. Форма полученных кривых свидетельствует о том, что вода адсорбируется сильнее, чем бутилен. Все кривые располагаются ниже аддитивной прямой. К полученным данным были применены теоретические соображения, развитые ранее [2], и произведен расчет относительного адсорбционного коэффициента молекул

воды (z) на основании вытекающей из этих соображений формулы [1]

$$Z = \frac{\frac{m_0}{m} - 1}{\frac{100}{p} - 1}, \tag{21}$$

где p — молярный процент бутилена в его бинарной смеси с водой; m_0 — скорость дегидрогенизации чистого бутилена; m — то же для p — процентной смеси в тех же условиях. Результаты расчета по формуле (2) приведены в последней графе табл. 1.



Фиг. 1

Фиг. 2

Из табл. 1 видно, что z в опытах при одной температуре держится достаточно постоянным, что подтверждает применимость данной теории. С повышением температуры z падает: так, для большого интервала температур имеем, что z равно 3,1 (для 560°) и, соответственно, 2,((для 600°). Повидимому, с повышением температуры падение z замедляется, однако степень чувствительности метода такова, что значения в меньшем интервале температур — при 600 — и 580° — практически совпадают. Применяя к этим данным формулу (7), возможно найти свободную энергию вытеснения бутилена водой с активной поверхности. Получается что для этого процесса

$$\Delta F^\circ = -4308 \text{ кал/мол. при } 833^\circ \text{K}$$
$$\Delta F^\circ = -2702 \text{ кал/мол. при } 853^\circ \text{K}$$

Таблица 1

Катализатор 2 мл + 4 мл битого кварца; время контакта $\tau=0,06$ сек.

№ опыта	Температура опыта в °С	Состав смеси в объемн. %		Пропущено C_4H_8 в мл	Анализ газа в объемн. % *					Убыль C_4H_8 от 2 л смеси в мл	Продукты реакции от 2 л пропущенной смеси в мл				Относительный адсорбционный коэффициент z
		C_4H_8	H_2O		$C_4H_8+C_4H_6$	C_2H_4	C_4H_6	H_2	C_nH_{2n+2}		C_4H_6	C_2H_4	H_2	C_nH_{2n+2}	
832	600	100	—	1654	89,80	1,6	5,5	5,8	1,0	149	1130	35	128	22	
833	600	90	10	1863	90,00	2,0	5,0	5,5	1,1	230	92	37	108	20	2,2
834	600	63,7	36,3	1863	90,6	1,6	4,6	4,6	1,1	121	57	22	62	15	1,7
835	600	25,0	75,0	1793	93,2	1,8	3,6	2,8	1,2	32	16	9	14	5	2,0
836	600	100	—	2112	90,0	2,0	5,4	5,2	0,9	190	107	44	111	19	Среднее 2,0
827	580	100	—	2045	91,8	0,8	5,3	4,9	0,9	141	103	17	105	19	
828	580	82	18	1839	92,0	0,8	5,1	4,9	1,0	156	77	13	82	17	(1,5)
829	580	63,5	36,5	1786	93,4	0,8	4,2	3,7	0,9	77	51	11	51	12	1,8
830	580	26,0	74	1737	95,2	0,8	3,1	2,1	1,0	20	14	4	11	5	2,0
831	580	100	—	2065	93,2	1,0	4,9	3,8	0,8	121	95	16	80	17	Среднее 1,9
820	560	100	—	2090	93,8	0,2	4,9	4,2	0,9	133	93	4	88	19	
823	560	91	9	1790	92,6	0,6	4,2	4,2	1,	135	72	11	87	23	3,0
822	560	66,3	33,7	1760	94,6	0,6	2,6	2,6	2,6	74	38	8	61	13	3,2
824	560	65,0	35	1770	94,4	0,8	2,9	2,9	0,9	75	34	10	37	13	3,0
821	560	59	41	1900	95,0	0,6	2,5	2,0	1,1	62	26	7	24	16	3,5
825	560	29	71	1716	97,2	0,6	1,3	1,1	0,6	15	8	4	7	4	Среднее 3,1
826	560	100	—	2043	93,8	0,6	,3	4,4	0,8	113	84	13	95	18	
837	560	100	—	2120	95,2	0,4	4,6	3,1	0,8	124	92	8	64	16	

* CO_2 в газе обнаружено не было.

Аналогичным образом, применяя ту же формулу (7) к полученным ранее [1] данным [z_2 = 9,5 для констант равновесия вытеснения бутилена бутадиеном и z_3 = 0,82 для вытеснения бутилена водородом (при 560°)], получаем, что свободные энергии адсорбционного вытеснения бутилена бутадиеном и водородом соответственно равны

$$\Delta F_2^\circ = -\,8572 \text{ кал / мол.}$$
$$\Delta F_3^\circ = -\,755 \text{ кал / мол.}$$

Полученные результаты показывают, что водяные пары должны тормозить дегидрогенизацию бутилена в бутадиен вследствие адсорбционного вытеснения. Адсорбционный коэффициент воды на активных центрах катализатора дегидрогенизации оказывается в 3,1—2,0 раза больше для воды, чем для бутилена. Повышение температуры должно ускорять дегидрогенизацию бутилена, с одной стороны, вследствие обычного увеличения константы скорости реакции с температурой и, с другой стороны,— вследствие уменьшения с температурой величины $z = a_{H_2O}/a_{C_4H_8}$. Все это согласуется с опытными фактами.

Итак, теория применима количественно для каталитических центров дегидрогенизации. Здесь действительно имеет место временное отравление. Однако дегидрогенизация — не единственная реакция, которую проводит катализатор; на поверхности имеются также другие активные центры [3], на которых происходит полимеризация и разложение бутадиена с образованием продуктов, дающих углистую пленку. Эти продукты реакции постепенно мигрируют на активные центры дегидрогенизации, производя уже не временное, а постоянное их отравление. Поэтому необходимо остановиться также на том, как действуют пары воды на реакции, усложняющие дегидрогенизацию. Это действие имеет довольно сложный характер.

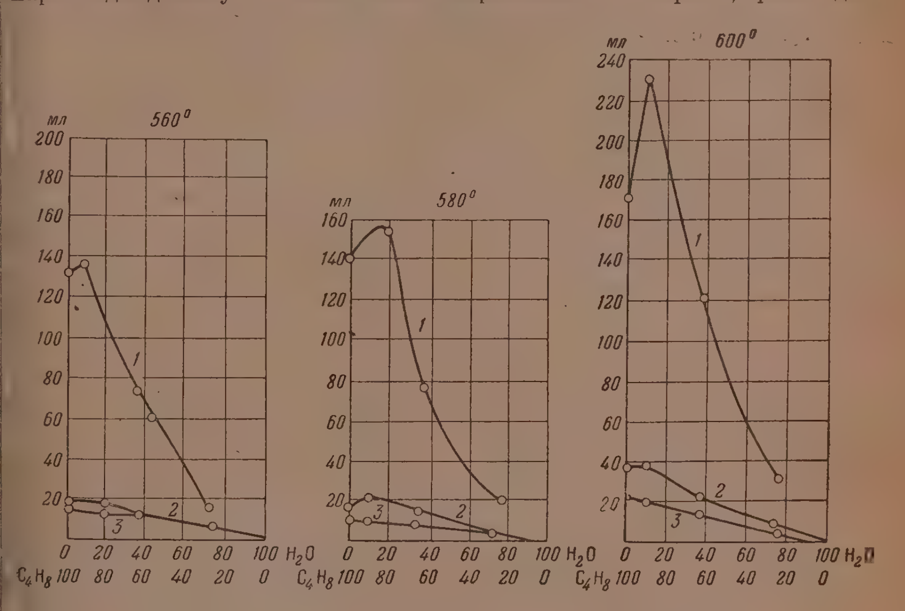
Если из полученных данных найти количество разложенного бутилена в зависимости от содержания воды в пропускаемой смеси и изобразить это графически, то получаются кривые, представленные на фиг. 3. Как видно из фиг. 3, при добавлении 10% паров воды степень разложения бутилена превышает разложение чистого бутилена. При дальнейшем увеличении разбавления бутилена водой степень разложения постепенно уменьшается и при 70—75% составляет меньше половины от разложения чистого бутилена.

Таким образом, при 10% воды кривая общего разложения бутилена проходит через максимум. Этот максимум тем больше, чем выше температура. Анализ продуктов реакции показал, что области максимума соответствует небольшое возрастание содержания предельных углеводородов. Однако этим возрастанием можно пренебречь, потому что основное количество побочных продуктов приходится на жидкие вещества полимеризации и, возможно, димеризации. С увеличением разбавления образование жидких продуктов падает. В газообразных продуктах реакции, кроме бутадиена, бутилена и водорода, обнаружены этилен (0,4—2,0%) и предельные углеводороды (0,8—2,0%). Распределение продуктов реакции при различных температурах можно видеть из фиг. 3.

Далее были поставлены опыты со смесями бутадиена и паров воды (табл. 2). Здесь разбавление парами воды варьировалось, как и в случае бутилена, почти в тех же пределах, а именно в 6—75 объемн. %. Скорость пропускания оставалась прежней. Опыты проводились при температуре 600°. Бутадиен, как и бутилен, дает пик разложения при содержании ~10% паров воды. С увеличением степени разбавления разложение уменьшается. Основными продуктами разложения бутадиена являются жидкие вещества. В отходящем газе обнаружены небольшие количества этилена (до 1%), водорода (от 0 до 1,6%) и предельных углеводородов (0,8—1,3%).

Опыты с бутадиеном ясно показывают, что пары воды в небольшом количестве в присутствии хромового катализатора способствуют образованию жидких продуктов реакции, продуктов уплотнения бутадиена. Этот факт является новым и заслуживает дальнейшего изучения. При большем содержании паров воды молекулы воды покрывают поверхность катализатора, экранируя активные центры, и располагаются на поверхности между молекулами бутадиена. Вследствие этого замедляются полимеризация и димеризация, для которых необходимо соседство двух молекул бутадиена на поверхности.

Таким образом, в рассматриваемом процессе на данном катализаторе пары воды действуют в нескольких направлениях. Во-первых, происходит



Фиг. 3. *1* — C_4H_8; *2* — предельные углеводороды; *3* — C_2H_4

обратимое отравление: а) вода вытесняет бутилен с поверхности, что неблагоприятно для дегидрогенизации бутилена; б) вода вытесняет бутадиен (с других участков поверхности) и это для дегидрогенизации благоприятно, потому что подавляется полимеризация. Во-вторых, в силу последнего вода подавляет необратимое отравление активных центров дегидрогенизации продуктами полимеризации. Кроме того, в-третьих, при малых концентрациях воды наблюдается интересное явление — усиление образования жидких продуктов реакции.

Для выяснения влияния водяного пара на поверхность катализатора мы произвели предварительное его насыщение паром. Для этого через катализатор в течение 8 мин. пропускался азот с 10% водяных паров, а затем начинался опыт. Сначала пропускался бутилен с паром в течение 3 мин., а затем уже пропускался бутилен, осушенный хлористым кальцием без разбавления. Полученные данные показали, что такая предварительная обработка паром не влияет, повидимому, на поверхность катализатора. Как видно из табл. 3, опыт № 846, проведенный при температуре 580°, привел к тем же результатам, полученным без предварительной обработки паром. Таким образом, водяной пар не производит необратимого отравления или вообще необратимого изменения данного катализатора.

Таблица 2

Катализатор 2 мл + 4 мл битого кварца; температура 600°

№ опыта	Разбавление паром: Количество углеводородов, в %	Разбавление паром: Количество H_2O, в %	Состав нач. газа в мл: C_4H_8	Состав нач. газа в мл: C_4H_6	Анализ газа в объемн. %: $C_4H_8+C_4H_6$	Анализ газа в объемн. %: C_2H_4	Анализ газа в объемн. %: C_4H_6	Анализ газа в объемн. %: H_2	Анализ газа в объемн. %: C_nH_{2n+2}	Убыль C_4H_8 от 2 л смеси в мл	Продукты реакции от 2 л пропущенной смеси в мл: C_4H_6	Продукты реакции от 2 л пропущенной смеси в мл: C_2H_4	Продукты реакции от 2 л пропущенной смеси в мл: H_2	Продукты реакции от 2 л пропущенной смеси в мл: C_nH_{2n+2}
838	Без разбавления		1930	192	96,8	0,8	81,5	0,6	0,8	538	61	12	9	12
840	93,2	6,8	1721	174	94,0	1,0	77,6	1,6	1,1	624	55	14	22	15
839	90,4	9,6	1707	173	95,8	1,0	78,2	1,4	0,9	547	78	13	19	13
841	68,3	31,7	1715	174	96,2	0,6	83,6	0,7	0,9	293	23	7	8	10
8 2	60,6	40,3	1662	168	97,2	0,4	85,8	—	1,1	156	3	5	—	14
843	25,0	75,0	1670	170	97,8	0,2	88,6	—	1,1	10	—	2	—	5

Таблица 3

Катализатор 2 мл + 4 мл битого кварца; температура 580°

№ опыта	Разбавление паром: Количество углеводородов, в %	Разбавление паром: Количество H_2O, в %	Состав нач. газа в мл: C_4H_8	Состав нач. газа в мл: C_4H_6	Анализ газа в объемн. %: C_4H_8	Анализ газа в объемн. %: C_2H_4	Анализ газа в объемн. %: C_4H_6	Анализ газа в объемн. %: H_2	Анализ газа в объемн. %: C_nH_{2n+2}	Убыль C_4H_8 от 2 л C_4H_8 в мл	Продукты реакции от 2 л C_4H_8 в мл: C_4H_6	Продукты реакции от 2 л C_4H_8 в мл: C_2H_4	Продукты реакции от 2 л C_4H_8 в мл: H_2	Продукты реакции от 2 л C_4H_8 в мл: C_nH_{2n+2}
827	Без разбавления		2045	11	91,8	0,8	5,3	4,9	0,9	141	103	17	105	19
828	82,0	18	1839	9	92,0	0,8	5,1	4,8	1,0	185	94	16	99	21
846	Без разбавления		1895	11	93,2	0,8	5,6	4,8	0,9	184	104	17	100	18 с пред арит. ной обработкой паром

ВЫВОДЫ

1. Предлагается метод для определения констант равновесия адсорбированного вытеснения одних веществ другими с каталитически активной поверхности и свободной энергии процесса, от которой зависит устойчивость промежуточных адсорбционных комплексов.

2. Найдено, что пары воды производят адсорбционное вытеснение бутилена с поверхности катализатора. Относительный адсорбционный коэффициент составляет ~3,1 при 560° и падает с возрастанием температуры, достигая 2,0 при 600°. Свободная энергия вытеснения бутилена водой с активной поверхности катализатора равна —4308 при 833° и —2702 кал/мол. при 853°. Кроме того, пары воды подавляют полимеризацю образующегося бутадиена, дающего смолистые пленки, необратимо отравляющие катализатор.

3. Найден интересный, прежде не описанный случай ускорения уплотнения бутадиена на поверхности катализатора под влиянием небольшого (~ 10%) прибавления водяного пара. Установлено, что пары воды в данных условиях сами не производят необратимого отравленя поверхности катализатора.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.VIII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова Изв. АН СССР ОХН, 1946, № 5, 497.
2. А. А. Баландин, ЖОХ 12, 160 (1942).
3. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, ЖПХ 15, 123 (1942).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА и Э. С. ШАПИРО

СИНТЕЗ СЕРНИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 12. О НАИБОЛЕЕ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА К ПРОСТЫМ ВИНИЛОВЫМ ЭФИРАМ ПРОТИВ ПРАВИЛА МАРКОВНИКОВА

Преследуя цель разработать простой метод синтеза β-арилоксиэтилмеркаптанов и β, β′-диарилоксидиэтилсульфидов, мы распространили на виниллариловые эфиры изученную нами ранее на примере винилалкиловых эфиров реакцию аномального присоединения сероводорода [1, 2]

$$CH_2 = CHOAr + H_2S \rightarrow HSCH_2CH_2OAr \qquad (1)$$

$$HSCH_2CH_2OAr + CH_2 = CHOAr \rightarrow S\begin{cases} CH_2CH_2OAr \\ CH_2CH_2OAr \end{cases} \qquad (2)$$

Исследование проводилось на примере винилфенилового и винил-*p*-третичнобутилфенилового эфиров.

Для этих эфиров указанная реакция протекает с очень малой скоростью а катализаторы, применявшиеся нами в предыдущих исследованиях,— следы кислорода, раствор HCl в диоксане — оказались очень мало действенными. Длительное нагревание при достаточно высоких температурах также не привело к удовлетворительному выходу конечных продуктов реакции. В присутствии вышеперечисленных катализаторов на основе винилалкиловых эфиров мы получали ранее [2], наряду с β-алкоксилэтилмеркаптаном, смеси β, β′- и α, β′-диалкоксидиэтилсульфидов с различным содержанием последнего. Это свидетельствовало о наличии некоторой доли молекул сероводорода, присоединившихся к виниловому эфиру в соответствии с правилом Марковникова. Винилариловые эфиры проявили специфическую особенность: в отличие от винилалкиловых они в сравнимых условиях присоединяют сероводород исключительно против правила Марковникова с образованием индивидуальных продуктов в соответствии с уравнениями (1) и (2).

В более ранних работах Шостаковского и Богдановой было показано, что реакционная способность винилариловых эфиров в превращениях, протекающих под влиянием ионных катализаторов, значительно снижена в сравнении с таковой для винилалкиловых эфиров. Для винилфенилового эфира, например, труднее осуществлялись реакции гидролиза и гидрогалоидирования [3, 4], реакции присоединения к нему спиртов и распада его α-галоидопроизводных [5]. Винилариловые эфиры значительно менее активны в реакции полимеризации под влиянием ионных катализаторов [6, 7]. Сравнительно недавно показана возможность полимеризации винилариловых эфиров под влиянием радикальных катализаторов [8], но с очень незначительным выходом.

Таким образом, на основании данных как наших, так и цитированных выше работ, установлен несомненный факт, что реакции присоединения

к винилариловым эфирам, вне зависимости от того, по какому механизму они протекают, осуществляются значительно медленнее, чем для винилалкиловых эфиров.

Представлялось необходимым найти другие катализаторы радикального типа для ускорения аномального присоединения сероводорода к винилариловым эфирам. В первую очередь был испытан аскаридол, который на примере винилбутилового эфира резко ускорил реакцию уже при комнатной температуре [1]. В присутствии этого катализатора был получен удовлетворительный выход конечных продуктов только на примере винилфенилового эфира.

Наиболее эффективным катализатором оказался 2,2-азобиснитрил изомасляной кислоты. Последний хорошо известен как чрезвычайно активный инициатор в процессах полимеризации свободнорадикального характера: в его присутствии оказалось возможным впервые осуществить радикальную полимеризацию простых виниловых эфиров [9]. Что касается использования азонитрила изомасляной кислоты в качестве катализатора в свободнорадикальных реакциях присоединения, то по этому поводу имеется лишь одно патентное указание [10], относящееся к реакции между олефинами и сероводородом.

Азонитрил изомасляной кислоты распадается по известной схеме на свободные радикалы [11]. В нашем случае такой радикал, повидимому, немедленно атакует сероводород и начинается обычная цепная реакция, первую стадию которой можно представить следующим образом:

$$(CH_3)_2\dot{C}\text{—}CN + H_2S \rightarrow (CH_3)_2CH\text{—}CN + HS^{\cdot}$$

Возникший сульфгидрильный радикал может вести процесс по схеме, приводившейся нами в одном из более ранних сообщений [1].

В отличие от аскаридола применение азонитрила изомасляной кислоты позволило провести количественно реакцию присоединения сероводорода как к винилфениловому, так и винил-*p*-третичнобутилфениловому эфиру, т. е. осуществить синтез β-арилоксиэтилмеркаптанов и β,β-диарилоксидиэтилсульфидов сравнительно простым способом на основе доступных исходных веществ.

Таблица 1

Влияние различных катализаторов на реакцию присоединения сероводорода к винилбутиловому эфиру

№ опыта	Количество H_2S в г/мол. на 1 г/мол. эфира	Условия опыта: Катализатор: наименование	количество (в вес % к эфиру)	продолж. опыта в сутках	т-ра нагревания в °C	продолж. нагревания в час.	Вернулось эфира в %	Выход продуктов реакции к израсходованному эфиру в %: меркаптана	сульфида	общий	Содержание α, β-изомера в сульф. фракции, в %
103	0,3	Кислород	Следы	2	—	—	98	—	—	—	—
91	0,5	»	»	13	—	—	35,4	27,7	62,7	90,4	2,5
14	1,0	»	»	7	60	30	—	52,6	43,4	96,0	20,0
26	0,4	HCl в диоксане	0,09	2	—	—	49,5	15,2	70,7	85,9	9,0
3	1,3	»	0,1	1	70	8	—	54,3	36,8	91,1	31,8
101	2,1	Аскаридол	1,5	2	—	—	6,0	77,0	13,8	90,8	1,5
94	0,4	Азонитрил	0,2	2	—	—	37,0	23,8	74,5	98,3	—
95	0,4	»	0,2	2	60	14	19,0	—	98,0	98,0	—
93	2,2	»	0,2	2	—	—	—	79,0	12,8	91,8	2

Характерно проявилось действие азонитрила как активного радикального катализатора на примере реакции присоединения сероводорода к винилалкиловым эфирам, для которых хорошо известна особая склонность к присоединению реагентов типа HX по ионному механизму В табл. 1, 2

Таблица 2

Влияние различных катализаторов на реакцию присоединения сероводорода к винилциклогексиловому эфиру

№ опыта	Количество H_2S в г/мол на 1 г/мол эфира	Условия опыта					Вернулось эфира в %	Выход продуктов реакции к израсходованному эфиру в %			Содержание α, β-изомера в сульфидной фракции, в %
		катализатор		продолж. опыта в сутках	т-ра нагревания в °C	продолж. нагревания в час.		меркаптана	сульфида	общий	
		наименование	колич. в вес. % к эфиру								
1	1,2	Кислород	Следы	150	—	—	33,3	65,8	20,3	86,1	88,6
10	1,0	»	»	35	60—65	245	—	16,5	48	64,5	91,7
4	0,9	HCl в диоксане	0,08	12	60	63	—	19,7	37,4	57,1	104,4
13	1,5	Аскаридол	1,0	7	60—62	37	—	70,3	23,5	93,8	20,4
14	0,5	»	1,0	7	60—62	45	50	30,5	55,2	85,7	13,1
11	1,2	Азонитрил	0,2	7	—	—	—	28,9	67,5	95,4	5,8
12	0,5	»	0,2	7	60—62	37	7,3	—	89,6	89,6	2,3

сопоставлен опытный материал, полученный на примерах двух алкилвиниловых эфиров в присутствии всего ряда изученных нами катализаторов. В присутствии следов кислорода и раствора HCl в диоксане для некоторых винилалкиловых эфиров выход продуктов присоединения в соответствии с правилом Марковникова оставался достаточно высоким (например для винилциклогексилового эфира). Применение азонитрила позволило свести к минимуму нормальную реакцию с одинаковым успехом для всех винилалкиловых эфиров, в том числе и винилциклогексилового. Повидимому, азонитрил оказался наиболее эффективным катализатором по той причине, что он обеспечил наибольшую скорость течения аномальной реакции по сравнению с другими катализаторами.

Азонитрил изомасляной кислоты можно рекомендовать в качестве универсального катализатора в реакции аномального присоединения сероводорода и меркаптанов к виниловым эфирам любого строения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Присоединение жидкого сероводорода к простым виниловым эфирам проводилось по методике и в условиях, подробно описанных нами ранее [1,2].

Катализаторы: 2,2-азо-бис-нитрил изомасляной кислоты применялся перекристаллизованный (из метанола), имел т. пл. 104°.

```
          CH3
           |
           C
         / | \
     H2C   O   CH
      |    |   ||
     H2C   O   CH
         \ | /
           C
           |
     CH3 — CH — CH3
```

Аскаридол готовился из отечественного хеноподиевого масла. Выделялась широкая аскаридольная фракция [т. кип. 90—93 (7 мм)], составлявшая 60—70% исходного сырья. После повторной разгонки очистка аскаридола проводилась по описанному в литературе способу [12], сводившемуся к двукратной перекристаллизации из пентановых растворов при —60—70° и перегонке вымороженной фракции. Очищенный аскаридол обладал следующими константами: т. кип. 91° (7 мм); 84,5—85 (5,7 мм); n_D^{20} 1,4740. Анализ проводился иодометрическим способом, описанным там же [12]. Содержание аскаридола составляло 99,8—100,2%.

Азонитрил изомасляной кислоты вносился в количестве 0,2 вес.%, аскаридол —1% по отношению к весу винилового эфира. В приведенных табл. 1—4 выходы конечных продуктов рассчитаны на вошедший в реакцию, а не на взятый эфир. Суммарный выход продуктов указывает поэтому не на глубину протекания реакции, а на баланс продуктов в данном опыте.

Таблица 3

Присоединение сероводорода к винилфениловому эфиру

№ опыта	Количество H_2S в г-мол. на 1 г-мол. эфира	Условия реакции					Вернулось эфира в %	Выход продуктов реакции к израсходов. эфиру в %		
		катализатор		продолжительность в сутках	из них нагревание					
		наименование	количество		в час.	°C		меркаптана	сульфида	общий
1	0,9	Следы кислорода		70	Комнатная		89,2	70,0	—	70
5	0,9	HCl в диоксане	0,02 мл	8	40 40	60 40	36	44,8	46,6	91,4
6	0,6	»	0,02 мл	15	122 120	60 35	39	24,6	65,1	89,7
7	2,2	Аскаридол	0,21 г	8	Комнатная		99	—	—	—
10	2	»	0,2 г	5	34	60	45	75,8	15,9	91,7
8	0,9	»	0,2 г	16	53	60	41	40,3	47,6	87,9
9	2,1	Азонитрил	0,04 г	16	53	60	—	62,4	32,0	94,4

Таблица 4

Присоединение сероводорода к винил-*p*-третичнобутилфениловому эфиру

№ опыта	Количество H_2S в г-мол. на 1 г-мол. эфира	Условия реакции					Вернулось эфира в %	Выход прод. реакции к израсходован. эфиру в %		
		Катализатор		продолж. опыта в сутках	из них нагревание					
		наименование	колич. в г		в час.	°C		меркаптана	сульфида	общий
3	2,1	Аскаридол	0,3	10	52	60	94,5	—	—	—
2	4,2	Азонитрил	0,05	35	Комнатная		55,8	26,6	70,2	96,8
1	0,9	»	0,05	9	52	60	7,6	19,2	73,0	92,2
5	2,1	»	0,03	8	55	60	—	36,3	53,5	89,8

I. Присоединение сероводорода к винилариловым эфирам

1. Винилфениловый эфир и сероводород. Винилфениловый эфир очищался методом, ранее описанным [13], и обладал следующими константами: т. кип. 155—156° (760 мм): n_D^{20} 1,5225; d_4^{20} 0,9767.

Опыты по присоединению сероводорода к винилфениловому эфиру в присутствии ряда катализаторов сведены в табл. 3. Навески эфира колебались в пределах 15—25 г. Ниже подробно описаны два опыта: один в присутствии катализатора HCl в диоксане, другой — в присутствии азонитрила изомасляной кислоты.

Опыт 6 (условия в табл. 3). Взято эфира 25 г, сероводорода 4,2 г (0,6 мол.), 0,02 мл HCl в диоксане. Ампула вскрыта через 15 суток после нагревания в течение 122 час. при 60° и 120 час. при 35°. По удалении не связавшегося сероводорода привес реакционной массы составил 2,8 г. При разгонке получены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 30—32° (4 мм); n_D^{20} 1,5210; 9,8 г
Фр. II, т. кип. 94—95° (4 мм); n_D^{20} 1,5630; 4,8 г

Совершенно бесцветный остаток закристаллизовался: вес его 11,3 г.

Фракция I представляла собой не вошедший в реакцию винилфениловый эфир. Фракция II при повторной разгонке полностью перегналась при 94—95° (5 мм) и представляла собой β-феноксиэтилмеркаптан $C_6H_5OCH_2CH_2SH$ с т. кип. 96—97° (4,5 мм); 106—108.5° (7,5 мм); n_D^{20} 1,5610; d_4^{20} 1,1027; найдено *MR* 45,29: вычислено *MR* 44,88.

Найдено %:	C 62,44; 62,38;	H 6,44; 6,61;	S 20,60; 20,88
$C_8H_{10}OS$. Вычислено %:	C 62,30;	H 6,54;	S 20,79

Со спиртовым раствором сулемы меркаптан давал меркурхлорид $C_6H_5OCH_2CH_2SHgCl$, который кристаллизовался из кипящего спирта в виде тонких нитевидных кристаллов, не давших четкой температуры плавления. После повторной кристаллизации из кипящего ксилола:

Найдено %:	C 24,58; 24,30;	H 2,34; 2,49
$C_8H_9OSHgCl$. Вычислено %:	C 24,68;	H 2,33

В литературе для β-феноксиэтилмеркаптана приведены: т. кип. 112° (7,5 мм) [14]; т. кип. 134° (29 мм); n_D^{23} 1,5597 [15]. В первом случае указанный меркаптан был синтезирован конденсацией β-феноксиэтилгалоида с сероводордом и этилатом натрия. Во втором случае он был получен в результате сложного многостадийного синтеза на базе мало доступных веществ.

Кристаллическая сульфидная фракция была перегнана из саблеобразной колбочки при 181—183° (1,5—1,8 мм). После одной перекристаллизации из теплого этанола сульфид плавился при 54—55°.

Найдено %:	C 69,96; 69,91;	H 6,67; 6,80;	S 11,59; 11,44
$C_{16}H_{18}O_2S$. Вычислено %:	C 70,04;	H 6,61;	S 11,66

Указанный сульфид, растворенный в спирте, не содержал примеси изомерного ему монотиоацеталя $CH_3CH(OC_6H_5)SCH_2CH_2OC_6H_5$, так как не давал характерной для этого класса веществ качественной реакции со спиртовым раствором сулемы в присутствии метилоранжа [16]; таким образом он являлся β, β′-дифеноксидиэтилсульфидом $(C_6H_5OCH_2CH_2)_2S$. Литературные данные: т. пл. 54,2°; указанный сульфид был получен по реакции конденсации иприта с фенолятом натрия [17].

Опыт 9 (условия в табл. 3). Взято винилфенилового эфира 20 г, сероводорода 12 г (2,1 мол.), азонитрила изомасляной кислоты 0,04 г. Через 16 суток, после нагревания в течение 53 час. при 60°, ампула вскрыта, привес составил 4,2 г. Не вошедшего в реакцию винилфенилового эфира не обнаружилось. При дальнейшей разгонке выделено 16 г индивидуального β-феноксиэтилмеркаптана с т. кип. 96—100° (4—4,5 мм); n_D^{20} 1,5600, т. е. с константами, близко совпадающими с ранее описан-

ыми для этого вещества (опыт 6). Остаток после отгонки меркаптано-й фракции в горячем виде перенесен в тарированный бюкс, где он кристаллизовывался; вес его составил 7,2 г. После одной перекри-аллизации из теплового спирта имел т. пл. 54,5—55°, что соответ-вовало β,β′-дифеноксидиэтилсульфиду. Таким образом, применение азо-итрила резко повысило скорость реакции присоединения сероводорода винилфениловому эфиру.

2. **Винил-*p*-третичнобутилфениловый эфир и сероводород.** Винил-третичнобутилфениловый эфир имел т. кип. 88,5—89° (6 мм); 80,5—1,5° (4,5 мм); n_D^{18} 1,5090. Опыты по присоединению сероводорода к ви-ил-*p*-третичнобутилфениловому эфиру проводились с навесками в 15—5 г и сведены в табл. 4. В качестве катализаторов были испытаны ишь аскаридол и азонитрил изомасляной кислоты. Использование енее эффективных катализаторов не представлялось целесообразным, ак как даже аскаридол при длительном нагревании не вызвал присо-динения сероводорода к винил-*p*-третичнобутилфениловому эфиру.

Опыт 5 (условия в табл. 4). Взято эфира 15 г, сероводорода 6 г ,1 мол.), азонитрила изомасляной кислоты 0,03 г. При разгонке про-укта реакции в вакууме получено 8 г вещества с т. кип. 132—134° мм). Оставшаяся в перегонной колбе вязкая зеленоватого цвета жид-ость переносилась в теплом виде во взвешенный бюкс, где она при едленном остывании закристаллизовалась; вес 8 г.

При повторной перегонке жидкой фракции получено:

Фр. I, т. кип. 120—130—142° (7 мм); 0,5 г
Фр. II, т. кип. 142—143° (7 мм); 6,5 г

Остаток от этой перегонки в колбе закристаллизовался и составил 8 г.

Вещество фракции II — бесцветная отвратительно пахнущая жидкость, осле повторной разгонки обладало следующими константами: т. кип. 134—34,5 (4,5 мм); n_D^{20} 1,4536; d_4^{20} 1,0206; найдено *MR* 64,12; вычислено *R* 63,35.

Найдено %:	C 68,63; 68,45;	H 8,72; 8,63;	S 15,33; 15,33
$C_{12}H_{18}OS$. Вычислено %:	C 68,52;	H 8,63;	S 15,25

По константам и анализу вещество соответствует β-*p*-третичнобутил-еноксиэтилмеркаптану $C_{10}H_{13}OCH_2CH_2SH$; он получен с выходом 36,3%.

Со спиртовым раствором сулемы получен его меркурхлорид $_{10}H_{13}OCH_2CH_2SHgCl$; после двух перекристаллизаций из кипящего спир-а расплавился с разложением при 207°.

Найдено %:	C 32,69; 32,68;	H 4,03; 4,00;	Cl 7,74; 7,86
$C_{12}H_{17}OSHgCl$. Вычислено %:	C 32,36;	H 3,85;	Cl 7,96

ристаллическая сульфидная фракция после двух перекристаллизаций незначительных количеств спирта не имела запаха; т. пл. 43,5.

Найдено %:	C 74,55; 74,63;	H 8,90; 8,82;	S 8,48; 8,53
$C_{24}H_{34}O_2S$. Вычислено %:	C 74,56;	H 8,87	S 8,30

ульфид не давал качественной реакции на присутствие изомерного ему онотиоацеталя и представлял собой индивидуальный β,β′-ди-*p*-дитре-ичнобутилфеноксидиэтилсульфид $(C_{10}H_{13}OCH_2CH_2)_2S$, полученный с выхо-ом 53,5%.

II. Присоединение сероводорода к винилалкиловым эфирам

В табл. 1, 2 сопоставлены результаты опытов по присоединению сероводорода к винилбутиловому и винилциклогексиловому эфирам в присутствии различных катализаторов. Ниже приводим описание одного опыта для каждого эфира в присутствии наиболее эффективного катализатора — азонитрила изомасляной кислоты.

1. Винилбутиловый эфир и сероводород.

Опыт 94 (условия в табл. 1). При разгонке получено не вошедшего в реакцию винилбутилового эфира 7,4 г и далее:

Фр. I, т. кип. 40—44° (4 мм), n_D^{20} 1,4489; 4 г
Фр. II, т. кип. до 125° (3,5 мм); 0,3 г
Фр. III, т. кип. 125—127° (3,5 мм); n_D^{20} 1,4559; 11 г

Фракция I по константам соответствовала ранее идентифицированному нами β-бутоксиэтилмеркаптану [1]; выход 23,8%; его меркурхлорид обладал т. пл. 137,5—138° и не давал депрессии с полученным ранее меркурхлоридом β-бутоксиэтилмеркаптана. Фракция III по константам соответствовала идентифицированному нами ранее β,β'-дибутоксиэтилсульфиду $(C_4H_9OCH_2CH_2)_2S$; выход 74,5%.

2. Винилциклогексиловый эфир и сероводород.

Опыт 11 (условия в табл. 2).

Винилциклогексиловый эфир целиком вступил в реакцию. При разгонке реакционной массы получено:

Фр. I, т. кип. 78—80° (5 мм); n_D^{20} 1,4865; 5,5 г
Фр. II, т. кип. 183—185° (5 мм); n_D^{20} 1,4988; 11,5 г

Фракция I представляла собой индивидуальный β-циклогексилоксиэтилмеркаптан, константы которого близки к приведенным ранее для этого продукта [2]; выход 28,9%. Фракция II — почти индивидуальный β,β'-дициклогексилоксидиэтилсульфид и по константам вполне идентичен с соответствующим β,β'-сульфидом, идентифицированным нам ранее [2]; выход его 67,5%.

ВЫВОДЫ

1. Изучались условия реакции аномального присоединения сероводорода к виниларилловым эфирам. Показано, что при общей тенденции виниларилловых эфиров реагировать более медленно в сравнении с винилалкиловыми эфирами, присоединение сероводорода к ним происходит исключительно против правила Марковникова.
2. Предложен простой метод синтеза с количественным выходом β-арилоксиэтилмеркаптанов и β,β'-диарилоксидиэтилсульфидов.
3. Показано, что наиболее эффективным радикальным катализатором в реакции аномального присоединения сероводорода к простым виниловым эфирам любого строения является азонитрил изомасляной кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.IX.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 292.
2. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 2, 303.
3. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, ЖОХ 21, 631 (1951).
4. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, ЖОХ 20, 1326 (1950).

5. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, ЖОХ 21, 394 (1951); 21, 388 (1951).
6. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 5, 911.
7. И. П. Лосев, О. Я. Федотова и Е. Б. Тростянская, ЖОХ 15, 353 (1954).
8. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 5, 919.
9. М. Ф. Шостаковский, Сб. «Проблемы механизма органических реакций», Изд. АН УССР, Киев, 1954, стр. 175.
10. Ам. пат. 2531602; С. 1952, 4372.
11. C. G. Oberberger, M. T. O'Shaugnessy a. H. Shalit, J. Am. Chem. Soc. 71, 2661 (1949).
12. H. Böhme u. K. Emster, Arch. d. Pharm. 248/56, 971 (1951).
13. М. Ф. Шостаковский, Е. Н. Прилежаева, ЖОХ 17, 1129 (1947).
14. G. L. Brauning, Jr., Ам. пат. 2460567; С. А. 43, 4507 (1949).
15. I. H. Chapman a. L. N. Owen, Soc. 579 (1950).
16. Е. Н. Прилежаева, Э. С. Шапиро, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 4, 438.
17. O. B. Helfrich, E. E. Reid, J. Am. Chem. Soc. 42, 1208 (1920).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

А. П. МЕЩЕРЯКОВ, М. И. БАТУЕВ и А. Д. МАТВЕЕВА

О СИНТЕЗЕ ТРЕТИЧНОБУТИЛГИДРОПЕРЕКИСИ, ДИТРЕТИЧНОБУТИЛПЕРЕКИСИ И ИХ ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ В СВЕТЕ ВОПРОСА О СТРОЕНИИ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Многие перекиси являются, как известно, весьма неустойчивыми соединениями, способными сильно взрываться [1]; к числу их относятся особенно перекиси, получаемые из диеновых и ацетиленовых соединений. Но известны также и весьма устойчивые перекиси, стабильные не только при обыкновенной, но даже и при повышенной температуре. К такого рода перекисям относятся перекиси третичных спиртов, начиная с триметилкарбинола.

В 1938 г. Майлсом и сотрудниками [2] были получены третичнобутилгидроперекись и дитретичнобутилперекись, которые нашли применение, наряду с другими перекисями, в процессах полимеризации [3,4]. Для получения названных гидроперекиси и перекиси мы воспользовались реакцией алкилирования перекиси водорода монотретичнобутилсерной кислотой:

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OSO_2OH + H_2O_2 \rightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OOH + H_2SO_4;$$

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OOH + CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OSO_2OH \rightarrow CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-O-O-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 + H_2SO_4$$

В то время как Майлс с сотрудниками получали третичнобутилсерную кислоту из третичного бутилового спирта, мы ее получили из более доступного продукта — изобутилена. Изобутилен может быть получен из изобутилового спирта дегидратацией над Al_2O_3 при 400—420° или из газов крекинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*

Монотретичнобутилсерная кислота получалась нами поглощением изобутилена 63%-ной H_2SO_4 при 0—20°. Смесь монотретичнобутилсерной и серной кислот переносилась в колбу для реакции Гриньяра, охлаждалась до 0° и постепенно при 0—10° прибавлялась из капельной воронки в течение 30—60 мин. 27%-ная перекись водорода — из расчета на 2 моля монотретичнобутилсерной кислоты 1 моль перекиси водорода. Перемешивание при помощи мешалки продолжалось в течение 4—5 час., затем смесь оставлялась на ночь при комнатной температуре. В результате реакции получался совершенно прозрачный слой смеси перекиси и гидроперекиси.

* В экспериментальной части работы принимала участие лаборантка А. Е. Королькова.

Эта смесь может применяться для разнообразных целей, в частности, для полимеризации синтеза пербензоата и других перекисей [2].

В целях получения чистой дитретичнобутилперекиси, свободной от гидроперекиси, полученная смесь (после отделения ее в делительной воронке от серной кислоты) обрабатывалась в той же колбе Гриньяра при 0—10° 10—20%-ным раствором NaOH*, в результате чего получалась натриевая соль гидроперекиси и чистая (почти 100%-ной чистоты) дитретичнобутилперекись, которая после промывки (три раза небольшим количеством воды) высушивались над Na_2SO_4. Гидроперекись была выделена обработкой ее натриевой солью при 0 — 15° 10%-ной H_2SO_4, извлечена эфиром и после отгонки эфира и высушивания ее над Na_2SO_4 перегнана в вакууме при 35—37° (17 мм).

Общий выход перекиси и гидроперекиси достигает выше 80% теоретически возможного. Если на 1 моль перекиси водорода берется 2,1—2,2 моля третичнобутилсерной кислоты, то при длительном контакте (перемешиванием в течение 8—10 час.) получается главным образом дитретичнобутилперекись. Так, из 575 г смеси 63%-ной серной и третичнобутилсерной кислот (1,1 моля) и 63 г 27%-ной перекиси водорода (16,81 г H_2O_2) было получено 67,2 г дитретичнобутилперекиси, или 81,8% от теоретически возможного выхода.

Физико-химические константы и результаты анализа

1. **Третичнобутилгидроперекись:** т. кип. 35—37° (17 мм); *M* 90,12; d_4^{20} 0,8960; n_D^{20} 1,4015. Литературные данные: d_4^{20} 0,896; n_D^{20} 1,4013.

Найдено %: C 52,83; H 11,0; 11,03
$C_4H_{10}O_2$. Вычислено %: C 53,3; H 11,18

2. **Дитретичнобутилперекись:** т. кип. 13—15° (20 мм); *M* 146,224 d_4^{20} 0,7970; n_D^{20} 1,3910.

Найдено %: C 66,18; 66,20; H 12,45; 12,69
$C_8H_{18}O_2$. Вычислено %: C 65,77; H 12,40

Несколько завышенное содержание C в перекиси объясняется, вероятно, небольшой примесью высших перекисей.

Нами были исследованы спектры комбинационного рассеяния света третичнобутилгидроперекиси и дитретичнобутилперекиси, которые приведены ниже. Спектры были получены на отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой.

$(CH_3)_3COOH$. $\Delta\nu$ см$^{-1}$: 221(1), 270(1), 346(4), 365(4), 413(1), 527(5), 562(0), 589(0), 609(0), 628(0), 670(0), 749(10), 790(0), 846(5), 884(10), 920(5), 1027(4), 1063(0), 1194(4), 1252(6ш), 1424(0), 1454(10), 1471 (2), 2655(0), 2721(1), 2884(4*), 2931(10*), 2987(10*), 3236(3, полоска), 3320—3500(3, полоса, максимум 3403), 3546(1).

$(CH_3)_3C — O — O — C(CH_3)_3$. $\Delta\nu$ см$^{-1}$: 245(5), 263(0), 291(6), 350(2), 372(0), 513(8), 772(10), 862(10), 904(0), 926(3), 1022(3), 1041(3), 1210(3), 1241(3), 1274(4), 1426(0), 1453(9), 2712(2), 2762(0), 2882(4*), 2930(10*), 2986(10*).

Примечание. ш — широкая линия; звездочкой обозначены линии, расположенные на фоне.

Были также сняты спектры комбинационного рассеяния третичнобутилгидроперекиси в растворе четыреххлористого углерода при 9,6 и 4%

* В процессе обработки раствором NaOH появляется пурпурная окраска, затем исчезающая.

молярной концентрации. В спектре первого раствора в области частот гидроксильной группы сохранилась только частота 3546 см$^{-1}$ и появились слабые следы частоты 3622 см$^{-1}$; в спектре второго раствора интенсивность этой последней частоты уже повышена при одновременном сохранении довольно интенсивной частоты 3546 см$^{-1}$ (соотношение интенсивностей частот 3546 и 3622 см$^{-1}$ 3 : 1).

Исследуемую гидроперекись можно рассматривать как соединение, производное от перекиси водорода, у которой один из водородов замещен на группу $C(CH_3)_3$. Поэтому естественно ожидать сохранения в спектре исследуемой гидроперекиси некоторых основных оптических характеристик перекиси водорода.

В ходе химического и физико-химического исследования перекиси водорода последней приписывали самое разнообразное строение, например [4]*:

H—O(=O)—H, =O—O<(H)(H), =O=O<(H)(H), H_2<(O)(O) (O—O), O:::O (с пунктирными связями через H и H),

H_2>O→O, H—O—O—H, H—O—O—H (цис), H—O—O—H (транс) и т. д.

Оптические исследования последних двух-трех десятилетий непосредственно констатировали наличие в молекуле перекиси водорода связей —O—O—, O — H и отсутствие связи O = O. Поэтому многие из предполагавшихся формул строения перекиси водорода с трех-, четырехвалентным кислородом и пр. сами собой отпали. Результаты оптического исследования перекиси водорода с учетом большого дипольного момента этой молекулы ($2{,}13 \cdot 10^{-18}$ в диоксане и $2{,}06 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст. единиц в эфире) и констатированного отсутствия свободного вращения вокруг оси — O — O — привели к общепринятому в настоящее время заключению о неплоском строении молекулы перекиси водорода, именно связи O — H образуют в ней угол в $\sim 110°$ с осью — O — O —; H — O — O и O — O — H находятся в плоскостях, расположенных перпендикулярно друг к другу [4,5].

H—O——O—H

Разнообразные физико-химические данные говорят о том, что перекись водорода представляет собой ассоциированную жидкость; имеющиеся данные о спектре ее комбинационного рассеяния света [6] непосредственно указывают на то, что эта ассоциация осуществляется через водородную связь (частота гидроксила представлена в спирте не линией, а полосой с максимумом в 3395 см$^{-1}$). Степень ассоциации при 0° по формуле Рамзая и Шильдса определена в 3,48 [7]. По плотности перекись водорода значительно превосходит как воду, так и органические гидроперекиси [1], как это видно из приведенных данных.

Это последнее обстоятельство указывает на особенно плотную упаковку молекул перекиси водорода при посредстве водородных связей. Интересно отметить, что примеси воды резко уменьшают плотность перекиси водорода [8]: молекулы воды, образуя водородные связи с молекулами перекиси водорода, разрушают специфическую их плотную упаковку и приводят к понижению плотности перекиси водорода.

---

* Пунктиром обозначены парциальные валентности, стрелкой — координационная семиполярная ковалентная связь.

Кроме указанной выше частоты гидроксильной группы (3395 см$^{-1}$, полоса), в комбинационном спектре перекиси водорода наблюдались частоты 877 см$^{-1}$ (колебание O — O) и 1421 (деформационное колебание связи O — H) [5, 9].

Перекиси	Температура в °C	Плотность в г/см³
H—O—O—H	22	1,4403
CH_3—O—O—H	15	0,9967
C_2H_5—O—O—H	15	0,9550
CH_3CH_2—O—O—CH_2—OH	16	1,0453

Однако в исследованиях перекиси водорода имеется явная недооценка роли водородной связи в различных агрегатных состояниях этого вещества*. Особенно существенная неясность имеется в оптических исследованиях перекиси водорода, устранение которой необходимо при рассмотрении исследуемой нами гидроперекиси. Именно, в жидком и газообразном (60° при 18 мм) состоянии для гидроксильной группы перекиси водорода до 1950 г. была найдена лишь одна и та же частота методом инфракрасного поглощения — 3418 см$^{-1}$ [5,10]. Так как в газовой фазе водородные связи обычно рвутся и наблюдаются мономеры, то отсюда делается заключение [5], что у перекиси водорода в жидкой фазе (как и в газовой) ассоциация выражена слабо; отдельные молекулы в жидкой фазе характеризуются поэтому, якобы, той же самой частотой гидроксила, что и мономерные молекулы газовой фазы. В связи со сказанным выше об ассоциации молекул перекиси водорода через водородные связи, сопровождающейся весьма плотной упаковкой молекул в ассоциированных комплексах, приведенные данные об одинаковой частоте гидроксила (полоса, максимум — 3418 см$^{-1}$) со всей определенностью указывают на то, что и в газовой фазе перекиси водорода в отмеченных выше условиях опыта наблюдалась частота гидроксила ассоциированных через водородную связь комплексов. Частота же гидроксила изолированных молекул перекиси водорода в указанных условиях опыта не наблюдалась, она несомненно должна лежать в более высокой области частот, чем ~3400 см$^{-1}$. За это говорят также следующие данные: перекись водорода обладает довольно значительной кислотной константой диссоциации (на H^+ и OOH^-); она определяется [4] в $1{,}78 \cdot 10^{-12}$ (Эванс) и в $1{,}55 \cdot 10^{-12}$ (Каргин). Эта константа значительно выше, чем у спиртов жирного ряда (например у метилового спирта —$1 \cdot 10^{-16}$), но меньше, чем у фенола ($1{,}06 \cdot 10^{-10}$), а тем более у муравьиной кислоты ($2{,}1 \cdot 10^{-4}$) и уксусной ($1{,}8 \cdot 10^{-5}$). Следовательно, частота гидроксила мономерной молекулы перекиси водорода должна лежать в области более высокой, чем у муравьиной кислоты (3563 см$^{-1}$), фенола (3603 см$^{-1}$), но ниже чем у метилового спирта (3670 см$^{-1}$) [12].

В связи с этим отметим, что в новой работе 1950 г. [13] в инфракрасном спектре перекиси водорода в газовой фазе в более жестких условиях (при 90° и 15 мм) была обнаружена полоса 3590 см$^{-1}$ и не была констатирована в этих условиях частота 3400 см$^{-1}$, наблюдаемая ранее [5,10] в несколько более мягких условиях (при 60° и 18 мм) в газовой фазе и жидкой. Автор [13], совсем даже не ставя вопроса об ассоциации молекул перекиси во-

* Для примера укажем, что в монографии Позина [4], в которой собран обширный литературный материал, ни слова не говорится о водородной связи в перекиси водорода, как и в работе [1].

дорода через водородную связь, об изменениях этой ассоциации в связи с изменением условий опыта и о влиянии всех этих обстоятельств на спектр гидроксильной группы, предположительно, без какого-либо обоснования, относит частоту 3400 см⁻¹ к симметричному, а частоту 3590 см⁻¹ — к антисимметричному колебанию гидроксилов изолированной молекулы перекиси водорода. Однако из изложенного выше очевидно, что частоту 3400 см⁻¹ (в виде широкой полосы в комбинационных спектрах) ни в коем случае нельзя относить к частоте гидроксила изолированной молекулы перекиси водорода. Появление вместо нее частоты 3590 см⁻¹ при несколько повышенной температуре перекиси водорода в газовой фазе (при 90° против 60°) несомненно указывает на то, что ассоциированные комплексы при этих условиях разрушаются, более сложные переходят в более простые, но едва ли и частота 3590 см⁻¹ является частотой гидроксила мономерной молекулы; по всей вероятности — это частота гидроксила, включенного в димерное кольцо, не распавшееся в указанных условиях опыта*; частота же гидроксила мономерной молекулы перекиси водорода лежит выше и еще не обнаружена. Кроме приведенных физико-химических данных, за это говорят также результаты наших оптических исследований третичнобутилгидроперекиси.

В этой гидроперекиси сохраняются основные черты строения перекиси водорода: наблюдаются лишь с небольшими изменениями частота колебания перекисной группы O—O 884 см⁻¹ (у перекиси водорода она равна 877 см⁻¹) и частота деформационного колебания гидроксильной группы 1424 (у перекиси водорода — 1421), наблюдается полоса гидроксильной группы с максимумом в 3403 см⁻¹ (у перекиси водорода — 3395 см⁻¹), т. е. в исследуемой гидроперекиси в жидкой фазе имеет место ассоциация через водородную связь (частота гидроксила смещена в сторону низких частот и размыта в полосу). Но кроме этой полосы, в области частот гидроксильной группы имеется также частота 3546 см⁻¹, которая сохраняется и в спектрах 9,6 и 4% раствора гидроперекиси в CCl_4 при одновременном исчезновении других частот в этой области и появлении новой частоты 3622 см⁻¹ в виде следов в спектре первого раствора и более интенсивной линии — в спектре второго раствора. Это — новое явление сравнительно с данными, имеющимися в отношении перекиси водорода, охарактеризованными выше. Выясним о чем оно свидетельствует.

Как показали наши криоскопические исследования, гидроперекись представляет собой ассоциированное через водородную связь вещество. При 4% молярной концентрации раствора гидроперекиси в бензоле коэффициент ее ассоциации равен 1,48, т. е. далеко не все ассоциированные через водородную связь комплексы распадаются при этой концентрации на мономеры. При 8—10% молярной концентрации гидроперекись в растворе бензола существует с безусловным преобладанием димеров; с повышением концентрации коэффициент ассоциации возрастает далее.

Криоскопическое определение молекулярного веса третичнобутилгидроперекиси в бензоле

Молярный % концентрации раствора	4	7,8	8,4	16,8	32,9
Коэффициент ассоциации	1,48	1,88	1,94	4,02	8,57

Обладая в отличие от перекиси водорода не двумя, а одной гидроксильной группой, исследуемая гидроперекись образует менее сложные ассоциированные комплексы, основной ассоциированной ячейкой у нее в от

* Как известно, полный распад ассоциированных через водородные связи димерных колец уксусной кислоты происходит лишь при 200° (температура кипения уксусной кислоты 118,1°).

личие от перекиси водорода (см. выше), обладающей двумя гидроксилами, является ассоциированное в плоскости димерное кольцо:

$$\begin{array}{ccc} & & C(CH_3)_3 \\ & & / \\ O & \text{———} & O \\ / & & \vdots \\ H & & H \\ \vdots & & / \\ O & \text{———} & O \\ / & & \\ C(CH_3)_3 & & \end{array}$$

Третичнобутилгидроперекись в бензольном растворе при 8—10% молярной концентрации и существует практически только в виде такого димерного кольца, при 4% концентрации часть этих колец рвется, появляются мономерные молекулы; с повышением же концентрации и в жидком состоянии происходит, напротив, дальнейшая ассоциация в многочленные комплексы, в частности, через дополнительные водородные связи уже имеющихся димерных колец — послойно.

В свете изложенного выше вполне понятными оказываются изученные нами результаты оптического исследования спектральной области гидроксильной группы. Частота 3546 см$^{-1}$, которая присутствует в спектре 9,6 и 4% молярного раствора гидроперекиси в четыреххлористом углероде, является (в соответствии с приведенными выше криоскопическими данными) частотой гидроксильной группы указанного выше димерного кольца, ассоциированного через две водородные связи. Более низкое значение этой частоты, чем частота гидроксила изолированных молекул муравьиной, уксусной кислот (в газовой фазе [12]), также особенно ярко подтверждает то обстоятельство, что в данном случае мы действительно имеем частоту гидроксила, включенного в водородную связь, а не частоту гидроксила изолированной молекулы. Более же высокая частота (3622 см$^{-1}$) характеризует колебания гидроксила мономерных молекул гидроперекиси, которые в первом растворе присутствуют (судя по криоскопическим данным) лишь в виде следов, а во втором растворе на их долю приходится около одной пятой всех молекул гидроперекиси, находящихся в растворе. Наличие в жидкой перекиси, наряду с полосой, и частоты 3546 см$^{-1}$ говорит о том, что в жидком состоянии димерные кольца, наряду с полимерными комплексами, сохраняются в довольно заметном количестве.

Частота гидроксильной группы мономерной молекулы исследуемой гидроперекиси выше частоты гидроксила мономерных молекул кислот жирного ряда (муравьиной и др.), фенолов, но ниже, чем частота гидроксильной группы триметилсиланола, метилового спирта и других, что находится в соответствии со сказанным выше о степени кислотности этих соединений [12, 14].

Частота гидроксильной группы мономерных молекул различных соединений в см$^{-1}$

Ион OH^-	4200	Фенол	3603
Триметилсиланол	3702	Уксусная кислота	3578
Метиловый спирт	3683	Муравьиная кислота	3563
Третичнобутил-гидроперекись	3620	Радикал ˙HO	3480

Частота гидроксила мономерной молекулы перекиси водорода в соответствии со сказанным выше должна находиться в комбинационных спектрах также в области 3622 см$^{-1}$ (симметричное колебание), а в инфракрасных спектрах (антисимметричное колебание) — в несколько более высокой. Если рассматривать частоту 3590 см$^{-1}$ инфракрасного спектра поглощения как частоту антисимметричных колебаний гидроксилов димерного кольца перекиси водорода, то в комбинационных спектрах

перекиси водорода частота колебания этих гидроксилов (симметричное колебание) должна лежать несколько ниже.

Обратимся теперь к вопросу, насколько оптическое проявление четвертичного атома углерода, находящегося на конце той или иной углеродной цепочки, сохраняется в исследуемых гидроперекиси и перекиси, в которых одна из связей С — С четвертичного атома углерода заменена на связь С — О.

Наличие в молекуле углеводорода на конце цепочки четвертичного атома углерода характеризуется набором довольно интенсивных частот — 746, 926, 1207, 1250 $см^{-1}$ [15]. В спектре исследуемой гидроперекиси имеются частоты 749 (10), 920(5), 1194(4), 1252(6ш). Как видим, замена одной из связей С — С указанного разветвления на связь С — О не приводит к сколько-либо существенному изменению характерного для этого разветвления набора частот. В дитретичнобутилгидроперекиси указанный набор частот также практически сохраняется с небольшим повышением некоторых из них — 772(10), 926(3), 1210(3); четвертая частота расщеплена на две: 1241(3), 1274(4). Частота О — О в третичнобутилгидроперекиси близка к частоте перекиси водорода (соответственно 884 и 877 $см^{-1}$), в дитретичнобутилгидроперекиси она расщеплена на две частоты — 862 и 904 $см^{-1}$.

Высокая симметрия молекулы дитретичнобутилперекиси сравнительно с молекулой третичнобутилгидроперекиси приводит к крайнему упрощению спектра (появлению большого числа вырожденных колебаний): если в спектре комбинационного рассеяния света третичнобутилгидроперекиси из 42 возможных колебаний (при 16 атомах в молекуле) замечено 31, то в дитретичнобутилперекиси из 78 возможных колебаний (при 28 атомах в молекуле) наблюдено лишь 22 колебания.

В отличие от других алкильных перекисей, дитретичнобутилперекись содержит в молекуле два четвертичных углеродных атома

```
       CH3           CH3
       |             |
CH3 —  C — O — O —   C — CH3
       |             |
       CH3           CH3
```

и именно поэтому она является наиболее устойчивой, так как в ее молекуле соседние с атомами кислорода углеродные атомы не имеют атомов водорода, двойных и тройных связей и тем самым не дают возможности легко возникнуть при обыкновенных условиях (компатная температура) цепной реакции окисления, переходящей в бурное разложение и взрыв, как это часто бывает с другими перекисями.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность получения третичнобутилгидроперекиси и дитретичнобутилперекиси на основе изобутилена.

2. Показан недоучет роли водородной связи в имеющихся исследованиях перекиси водорода, производной от которой является третичнобутилгидроперекись (что ярко подтверждается наличием частот всех основных аналогичных колебаний молекул обоих веществ в их спектрах комбинационного рассеяния света). Исследованием комбинационных спектров третичнобутилгидроперекиси обнаружено наличие и в ней водородной связи. Найдена оптическая характеристика гидроксильной группы многочленных ассоциированных через водородную связь комплексов (полоса с максимумом 3403 $см^{-1}$), димерного кольца (линия 3456 $см^{-1}$), мономерной молекулы (линия 3622 $см^{-1}$). Эта оптическая характеристика подтверждена соответствующим криоскопическим исследованием. Оптически определена степень кислотности третичнобутилгидроперекиси.

Выяснена практическая тождественность оптической характеристики разветвления с четвертичным атомом на конце цепи третичнобутилгидроперекиси, дитретичнобутилперекиси и соответствующих углеводородов.

3. Стабильность исследованной перекиси объяснена особенностями ее строения.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
22.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, Dresden, Leipzig, 1931.
2. N. A. Milas, S. A. Herris, J. Am. Chem. Soc. 60, 2434 (1938); N. A. Milas, M. Surgenor, там же 68, 205(1946); 68, 642 (1946); 68, 643 (1946); N. A. Milas, L. Perry, там же, 68, 1938 (1946).
3. R. P. Perry, K. P. Seltzer, Modern Plastics 25, 134, 216 (1947).
4. М. Е. Позин, Перекись водорода и перекисные соединения, Госхимиздат, 1951.
5. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния света, ИЛ, М., 1952, стр. 95.
6. Там же, стр. 190.
7. O. Maass, W. Hatcher, J. Am. Chem. Soc. 42, 2548 (1920).
8. A. Rieche, Alkylperoxyde und Ozonide, Dresden, Leipzig, 1931, 94.
9. F. Feher, Ber. 72, 1778 (1939).
10. C. Baily, R. Gordon. Trans. Faraday Soc. 34, 1133 (1938).
11. А. И. Шатенштейн, Теории кислот и оснований, Госхимиздат, 1949, стр. 127.
12. М. И. Батуев, ЖФХ 23, 1405 (1949); Изв. АН СССР, ОХН, 1950, № 4, 402; М. И. Батуев, А. П. Мещеряков, А. Д. Матвеева, ЖЭТФ 20, 318 (1950); М. И. Батуев, А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР ОХН, 1951, № 4, 448.
13. P. Giguère, J. Chem. Phys. 18, 88 (1950).
14. М. И. Батуев, М. Ф. Шостаковский, В. И. Беляев, А. Д. Матвеева, Е. В. Дуброва, ДАН 95, 531 (1954).
15. Б. И. Степанов, ЖФХ 20, 917 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

В. Н. СЕТКИНА, Н. К. БАРАНЕЦКАЯ и Д. Н. КУРСАНОВ

О РЕАКЦИЯХ ОБМЕНА И РАСЩЕПЛЕНИЯ В ГРУППЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ

СООБЩЕНИЕ 9. О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СО ВТОРИЧНЫМИ И ТРЕТИЧНЫМИ СПИРТАМИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ АММОНИЯ ТИПА $[R-O-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{N}}-]X$

Ранее было показано, что четвертичные соли аммония, имеющие алкоксиметильный радикал [1, 2], легко вступают в реакцию обмена с первичными спиртами, причем указанные радикалы обмениваются местами с водородом гидроксильной группы спирта. Реакция была распространена на фенолы [3], карбоновые кислоты и их соли [4], на простые [5] и сложные эфиры [6]. Представляло интерес выяснить, могут ли реакции обмена быть распространены на вторичные и третичные спирты. Данных об этом в литературе мы не нашли, между тем склонность к дегидратации вторичных и особенно третичных спиртов могла способствовать изменению основного направления реакции. Исследование взаимодействия четвертичных солей аммония со вторичными и третичными спиртами мы проводили с четвертичными солями алкоксиметилпиридиния

$$[R-O-CH_2N\langle C_5H_5 \rangle]Cl,$$

где $R = -CH(CH_3)_2$; $-CH(CH_3)(C_6H_{13})$; $-HC\langle(CH_2CH_2)_2\rangle CH_2$

Получение этих солей осуществлялось конденсацией хлорметиловых эфиров вторичных спиртов с пиридином. Синтез хлорметиловых эфиров проводился по методу, описанному ранее [7—10]. Константы синтезированных нами хлорметиловых эфиров представлены в табл. 1.

Следует заметить, что наша попытка синтезировать хлорметиловые эфиры третичных спиртов не удалась. В литературе данных о существовании хлорметиловых эфиров третичных спиртов мы также не нашли.

Мы исследовали реакции обмена четвертичных солей аммония с изопропиловым, вторичным бутиловым, циклогексиловым, вторичным октиловым, третичным бутиловым и третичным амиловым спиртами. Для проведения реакции эквимолекулярные количества четвертичной соли и спирта нагревались при 100—120° в течение 10—16 час. Оказалось, что продуктами реакции являлись формали и, следовательно, водород гидроксильной группы вторичных и третичных спиртов, так же как и в случае первичных спиртов, обменивается на алкоксиметильный радикал по схеме:

$$\left[R-O-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{N}}-\right]Cl + HOR' \rightarrow \left[H-\overset{|}{\underset{|}{N}}-\right]Cl + R-O-CH_2-O-R'.$$

Если R и R′ были различными, то, как в случае первичных спиртов [16—18], происходила симметризация несимметричных формалей, и в продуктах реакции были обнаружены все три возможных формаля:

$$2R-O-CH_2O-R' \rightleftharpoons R-O-CH_2-O-R + R'-O-CH_2-OR'.$$

Следует заметить, что выход формалей при взаимодействии со вторичными и третичными спиртами не превышал 50—60%, в то время как для первичных спиртов выход формалей был близок к теоретическому.

Таблица 1

№ по пор.	Формула вещества	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная рефракция		Содержание Cl в %	
					найдено	вычислено	найдено	вычислено
1	$C_6H_{11}O-CH_2-Cl$*	72,2—72,8° (12)	1,0558	1,4678	39,12	38,84	23,66	23,86
2	$(CH_3)_2CH-O-CH_2Cl$**	27,7—28,0 (45)	0,9742	1,4074	27,46	27,18	32,28	32,66
3	$(CH_3)(C_6H_{13})CH-O-CH_2Cl$***	98—99 (18)	0,9246	1,4357	50,50	50,27	19,60	19,84

* Литературные данные: т. кип. 75° (13—14 мм) [11]; т. кип. 183—185°; d_4^0 1,0712; d_4^{20} 1,0432; n_D^9 1,4713 [12].

** Литературные данные: т. кип. 98—100° [13]; т. кип. 101—102° (760 мм); d_0^{20} 0,972 [14]; т. кип. 97—98°; d_4^{20} 0,9790; n^{16} 1,4592 [12]; т. кип. 35° (45 мм); 101° (750 мм); d_4^{20} 0,9843; n_D^{20} 1,4095 [15].

*** Хлорметиловый эфир вторичного октилового спирта описан впервые.

В табл. 2 приведены константы формалей с третичными и вторичными радикалами, полученные нами в результате обменной реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие солей алкоксиметилпиридиния со вторичными и третичными спиртами

Методика получения солей алкоксиметилпиридиния была описана ранее [10].

1. **Хлористый циклогексилоксиметилпиридиний $(C_6H_{11}OCH_2NC_5H_5)Cl$ и циклогексанол $C_6H_{11}OH$.** Смесь 30,64 г (0,135 мол.) хлористого циклогексилоксиметилпиридиния и 13,47 г (0,135 мол.) циклогексанола нагревалась при 100° в течение 6 час. с обратным холодильником. После охлаждения реакционная смесь была обработана водой и верхний не растворимый в воде слой был отделен, промыт несколько раз небольшими порциями воды и высушен хлористым кальцием. При перегонке верхнего слоя выделены следующие фракции:

Фр. I, т. кип. 72—140° (15 мм); 0,6 г
Фр. II, т. кип. 140—145° (15 мм); 19,47 г
Остаток незначительный

После двукратной перегонки фракции II было выделено 18,0 г вещества с т. кип. 135,0—135,5° (11 мм); его константы и анализ, приведенные в табл. 2 под № 1, показывают, что это вещество является

Таблица 2

№ по пор.	Формула формаля	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	Молекулярная рефракция: найдено	Молекулярная рефракция: вычислено	Анализ: С в %: найдено	Анализ: С в %: вычислено	Анализ: Н в %: найдено	Анализ: Н в %: вычислено
1	$C_6H_{11}OCH_2OC_6H_{11}$	135,0—135,5 (11)	0,9692	1,4703	61,15	61,12	73,67 73,64	73,53	11,48 11,43	11,40
2	$(CH_3)(CH_3)>CH-O-CH_2-O-CH<(CH_3)(CH_3)$	55,5—56,0 (81)	0,8179	1,3842	37,80	37,81	63,40 63,45	63,59	12,05 12,19	12,20
3*	$(CH_3)(CH_3)>CH-O-CH_2-O-C_6H_{11}$	70,0—70,5 (6)	0,9089	1,4370	49,65	49,47	69,95 70,07	69,72	11,68 11,87	11,73
4	$(CH_3)(C_2H_5)>CH-O-CH_2-O-CH<(CH_3)(C_2H_5)$	60,5—60,8 (17)	0,8472	1,4124	47,10	47,05	67,52 67,67	67,46	12,34 12,30	12,58
5*	$(CH_3)(C_2H_5)>CH-O-CH_2-O-C_6H_{11}$	99,5—101,0 (15)	0,9076	1,4402	5[illegible],10	54,08	70,43 70,64	70,85	11,93 11,73	11,91
6	$(CH_3)(C_6H_{13})>CH-O-CH_2-O-CH<(CH_3)(C_6H_{13})$	152,5—153,0 (9)	0,8419	1,4322	83,96	83,99	75,04 75,18	7[illegible],94	13,44 13,45	13,32
7*	$(CH_3)(CH_3)(CH_3)>C-O-CH_2-O-CH<(CH_3)(C_6H_{13})$	128—129 (29)	0,8351	1,4204	65,62	65,52	72,14 72,22	72,16	13,18 13,40	13,05
8	$(CH_3)(CH_3)(CH_3)>C-O-CH_2-O-C<(CH_3)(CH_3)(CH_3)$	77,0—79,5 (96)	0,8306	1,3982	46,60	47,05	67,29 67,38	67,45	12,71 12,58	12,58
9*	$(CH_3)(CH_3)(CH_3)>C-O-CH_2-O-CH<(CH_3)(CH_3)$	71,1—71,5 (96)	0,8223	1,3930	42,44	42,43	65,53 65,45	65,70	12,29 12,24	12,41
10*	$(CH_3)(CH_3)(C_2H_5)>C-O-CH_2-O-C_6H_{11}$	119,5—120,5 (23)	0,9103	1,4453	58,60	58,70	71,54 71,32	71,45	12,11 11,98	12,08

* Звездочкой отмечены впервые полученные формали.

чистым дициклогексиловым формалем. Выход 63,0% от теорет. Литературные данные: т. кип. 279—280° (760 мм); d_0^{24} 0,9716; n_D 1,470; [19]; т. кип. 139—140° (14 мм); d^{21} 0,9741; n_D^{21} 1,4702 [11.]

2. Хлористый вторичнооктилоксиметилпиридиний $\left(\begin{matrix}CH_3\\C_6H_{13}\end{matrix}\right\rangle CH-O-$ $-CH_2NC_5H_5)Cl$ **и вторичный октиловый спирт** $CH_3-CHOH-C_6H_{13}$. Смесь 14,42 г (0,056 мол.) хлористого вторичнооктилоксиметилпиридиния и 7,29 г (0,056 мол.) вторичного октилового спирта нагревалась при 110° в продолжение 16 час., а затем обрабатывалась так же, как и в предыдущем опыте. В результате дробной перегонки были получены следующие фракции

Фр. I, т. кип. 58—149° (8 мм); 2,39 г
Фр. II, т. кип. 149—155° (8 мм); 7,88 г
Остаток незначительный

После повторных перегонок фракции II было выделено вещество с т. кип. 152,5—153,0° (9 мм); вес 7,02 г, для которого молекулярная рефракция и анализ показали, что данное вещество является дивторичнооктиловым формалем (табл. 2, № 6). Выход 46,0% от теорет. Литературные данные: т. кип. 175—177° (16 мм); d_4^{20} 0,8499 [20].

3. Хлористый циклогексилоксиметилпиридиний $(C_6H_{11}OCH_2NC_5H_5)Cl$ **и вторичный бутиловый спирт** $CH_3CHOH-CH_2-CH_3$. 76,81 г (0,34 мол.) хлористого циклогексилоксиметилпиридиния и 25 г (0,34 мол.) вторичного бутилового спирта нагревались в продолжение 12 час. при 120—125°. Продукты реакции обрабатывались так же, как и в предыдущих опытах. После фракционной перегонки были получены следующие формали:

Фр. I, т. кип. 60—70° (20 мм); 11,48 г
Фр. II, т. кип. 70—100° (20 мм); 0,93 г
Фр. III, т. кип. 100—115° (20 мм); 22,71 г
Фр. IV, т. кип. 115—148° (20 мм); 0,80 г
Фр. V, т. кип. 148—152° (20 мм); 9,35 г

В результате последующих перегонок были выделены три вещества.

Вещество (1), т. кип. 60,5—60,8° (17 мм); 10,00 г
Вещество (2), т. кип. 99,5—101° (15 мм); 21,21 г
Вещество (3), т. кип. 144,5—145° (15 мм); 8,90 г

Вещество (1) является дивторичнобутиловым формалем (табл. 2, № 4). Литературные данные: т. кип. 157° (730 мм) [21]. Вещество (2) оказалось вторичнобутилциклогексиловым формалем (табл. 2, № 5); вещество (3) оказалось дициклогексиловым формалем: d_4^{20} 0,9706; n_D^{20} 1,4709; найдено *MR* 61,15, константы которого близки к указанным (табл. 2, № 1).

Таким образом, в условиях реакции первоначальный продукт вторичнобутилциклогексиловый формаль частично симметризовался, в результате чего образовались дивторичнобутиловый и дициклогексиловый формали. Выход формалей составляет 63,8% от теорет. (при расчете на несимметричный формаль). Считая общий выход формалей за 100%, мы получили:

Дивторичнобутиловый формаль — 24,9%
Вторичнобутилциклогексиловый — 52,9%
Дициклогексиловый — 22,2%

4. Хлористый циклогексилоксиметилпиридиний $(C_6H_{11}OCH_2NC_5H_5)Cl$ **и изопропиловый спирт** $CH_3-CHOH-CH_3$. 75,8 г (0,33 мол.) хлористого циклогексилоксиметилпиридиния и 20 г (0,33 мол.) изопропилового спирта нагревались в продолжение 18 час. при 100°. После охлаждения реакционная смесь обрабатывалась, как и в предыдущих опытах. В результате фракционной перегонки были выделены следующие формали:

1) Диизопропиловый формаль: т. кип. 55,5—56° (81 мм); 5,84 г (табл. 2. № 2), Литературные данные: т. кип. 118,5°; d^{20} 0,831 [22]; т. кип. 118° [21]; т. кип. 120,5—121° (765 мм); d_4^{20} 0,8181; n_D^{20} 1,38413 [23].

2) Изопропилциклогексиловый формаль: т. кип. 70—70,5° (6 мм); 16,56 г (табл. 2, № 3).

3) Дициклогексиловый формаль: т. кип. 152,5—153,0° (20 мм); 9,32 г; d_4^{20} 0,9695; n_D^{20} 1,4705; найдено *MR* 61,08

Найдено %: С 73,60; Н 11,39
Вычислено %: С 73,73; Н 11,42

Выход формалей, рассчитанный на несимметричный, равен 55,3% от теорет. Принимая общий выход формалей за 100%, мы получили диизопропилового формаля 18,4%, изопропилциклогексилового формаля 52,2%, дициклогексилового формаля 29,4%.

5. Хлористый изопропилоксиметилпиридиний (i-$C_3H_7OCH_2NC_5H_5$)Cl и третичный бутиловый спирт $(CH_3)_3COH$. Смесь 72,60 г (0,39 мол.) хлористого изопропилоксиметилпиридиния и 28,67 г (0,39 мол.) третичного бутилового спирта нагревалась при 100° в продолжение 14 час. Продукты реакции обрабатывались, как в предыдущих опытах. Разделение смеси формалей производилось на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок. После разгонки получены следующие формали:

1) Диизопропиловый формаль: т. кип. 59—59,2° (97 мм); вес 11,27 г; d_4^{20} 0,8183; n_D^{20} 1,3848; найдено *MR* 37,84. Константы близки к указанным (табл. 2, № 2).

2) Изопропилтретичнобутиловый формаль: т. кип. 71,1—71,5° (96 мм); 10,65 г (табл. 2, № 9).

3) Дитретичнобутиловый формаль: т. кип. 77—79,5° (96 мм); вес 5,82 г (табл. 2, № 8). Литературные данные: т. кип. 182—185° [24]; т. кип. 50—52° (18 мм); d_4^{20} 0,8260; n_D^{20} 1,39904 [25]. Выход формалей, рассчитанный на несимметричный, равен 49,0% от теорет. Считая общий выход формалей за 100%, мы получили диизопропилового формаля 40,6%, изопропилтретичнобутилового формаля 38,4%, дитретичнобутилового формаля 21,0%.

6. Хлористый вторичнооктилоксиметилпиридиний $\left(\begin{matrix}CH_3\\C_6H_{13}\end{matrix}\!\!>\!CH-O-CH_2NC_5\right)H_5Cl$ и третичный бутиловый спирт $(CH_3)_3COH$. 57,70 г (0,22 мол.) хлористого вторичнооктилоксиметилпиридиния и 16,59 г (0,22 мол.) третичного бутилового спирта нагревались 17 час. при температуре 120°. Фракционная перегонка привела к выделению следующих веществ: дитретичнобутилового формаля, т. кип. 83—84° (99 мм); вес 2,31 г, константы которого близки к указанным (табл. 2, № 8), третичнобутилвторичнооктилового формаля, т. кип. 128—129° (29 мм); вес 12,50 г (табл. 2, № 7), дивторичнооктилового формаля, т. кип. 183,5—184,5° (27 мм); вес 11,20 г; d_4^{20} 0,8414; n_D^{20} 1,4323; найдено *MR* 84,02, константы которого близки к данным (табл. 2, № 6).

Выход формалей, рассчитанный на несимметричный, составляет 53,7% от теорет. Принимая общий выход формалей за 100%, мы получили дитретичнобутилового формаля 8,9%, третичнобутилвторичнооктилового 48,0%, дивторичнооктилового 43,1%.

7. Хлористый циклогексилоксиметилпиридиний ($C_6H_{11}OCH_2NC_5H_5$)Cl и третичный амиловый спирт $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!COH-CH_2-CH_3$. 61,26 г (0,27 мол.) хлористого циклогексилоксиметилпиридиния и 23,71 г (0,27 мол.) третичного амилового спирта нагревались 16 час. при 110—115°. Продук-

ты реакции обрабатывались так же, как и в предыдущих опытах. Фракционная перегонка привела к выделению следующих формалей:

1) Циклогексилтретичноамилового формаля, т. кип. 119,5—120,5° 23 мм); вес 5,27 г (табл. 2, № 10),

2) Дициклогексилового формаля, т. кип. 155,5—156,5° (27 мм); d_4^{20} 0,9693; n_D^{20} 1,4702; найдено MR 61,14, константы которого близки к константам, указанным в табл. 2, № 1, вес 8,83 г.

Выход формалей, рассчитанный на несимметричный, составляет 26,2% от теорет. Кроме того, в продуктах реакции обнаружено значительное количество амиленов.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при взаимодействии четвертичных солей аммония типа $(R-O-CH_2-\overset{|}{\underset{|}{N}}-)X$ со вторичными и третичными спиртами происходит образование формалей.

2. В тех случаях, когда R алкоксиметильного радикала четвертичной соли аммония и радикал спирта одинаковы, получаются симметричные формали. Если же эти радикалы различны, то в результате реакции образуются три формаля: два симметричных и один несимметричный. Выход формалей составляет 50—60%.

3. Впервые получено и описано несколько формалей: изопропилциклогексиловый, вторичнобутилциклогексиловый, третичнобутилвторичнооктиловый, циклогексилтретичноамиловый и изопропилтретичнобутиловый.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
29.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, В. М. Родионов, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, № 2, 228.
2. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, № 3, 311.
3. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, № 4, 386.
4. В. Н. Сеткина, Д. Н. Курсанов, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, № 2, 190.
5. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, № 6, 654.
6. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 3, 274.
7. F. Litterscheid, Ann. 330, 114 (1904); 316, 157 (1901).
8. E. Wedekind Ber. 36, 1384 (1903); Герм. пат. 135310 от 31 VIII 1901; C. 1902, II, 1164.
9. В. Н. Сеткина, Синтез соединений, придающих гидрофобные свойства целлюлозе, Диссертация, М., 1941.
10. Д. Н. Курсанов, В. Н. Сеткина, ЖПХ 16, 36 (1943).
11. S. Sabetay, P. Schving, Bull. (4), 43, 1342 (1928); L. Palfray, S. Sabetau, Bull. [4], 43, 900 (1928).
12. I. Farren, H. Fife, F. Clark, C. Garland, J. Am. Chem. Soc. 47, 2421 (1925).
13. F. Litterscheid, Ann. 330, 108 (1904).
14. L. Stappers, Bull. Acad. roy. Belgique. 1904, 1161—1170; C. 1905, I, 921.
15. H. Henze, V. Duff, W. Matthews, I. Melton, E. Forman, J. Am. Chem. Soc. 64, 1222 (1942).
16. M. Delepine Bull. (3) 25, 574 (1901).
17. В. Г. Мхитарян, ЖОХ 8, 1361 (1938); ЖОХ 9, 1923 (1939).
18. М. Ф. Шостаковский, Простые виниловые эфиры, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 193—202.
19. M. Murat, Cathala, J. Pharm. Chim. [7], 6, 289; C. 1912, 11 1822.
20. H. Hunter, J. Chem. Soc., 1924, 125, 1389.
21. A. Skrabal, H. Eger, Z. Phys. Chem. 122, 351 (1926).
22. M. Arhnold, Ann. 240, 199 (1887).
23. A. Vogel, J. Chem. Soc. 616 (1948).
24. J. Conant, C. Webb, W. Mendum, J. Am. Chem. Soc. 51, 1246—1955 (1929).
25. L. R. Leimu, Suomen Kemistilehti 19B, 66(1946); C. A. 41, 5442 b (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

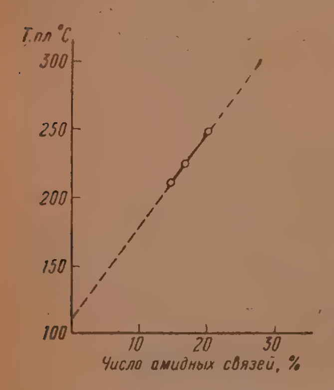
В. В. КОРШАК и Т. М. ФРУНЗЕ

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 77. О ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ С ЧЕТНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ ОТ СТРОЕНИЯ ЗВЕНА

В одном из предыдущих сообщений мы отметили, что приведенные в литературе температуры плавления ряда полиамидов являются неправильными [1]. Так, Кофман с сотрудниками [2] указали температуру плавления для полигексаметиленсуберинамида 185°, в то время как на самом деле этот полиамид плавится при 225° [1].

Найденные нами правильные температуры плавления некоторых полигексаметиленамидов из дикарбоновых кислот с четным числом атомов углерода в молекуле приведены в табл. 1.



В этой же таблице приведены данные о количестве амидных групп в цепи макромолекулы в молярных процентах. Оказалось, что если изобразить графически зависимость температур плавления этих полиамидов от содержания амидных групп, то получается прямая линия, изображенная на фиг. 1.

Эта прямая линия описывается следующим уравнением:

$$y = 7x + 110$$

где y — температура плавления в °С, x — количество амидных групп в звене в молярных процентах по отношению к метиленовым группам.

Пользуясь этим уравнением, мы вычислили температуры плавления для ряда полиамидов из четных диаминов и четных дикарбоновых кислот, а также из четных ω-аминокислот и, обратившись к литературным данным [3], получили в ряде случаев хорошее совпадение вычисленных нами и найденных температур плавления полиамидов, как это показано в табл. 2.

Таблица 1

Температура плавления некоторых полигексаметиленамидов [1]

Наименование	Формула	Т. пл. в °С	Количество амидных групп в мол.%
Полигексаметилен-адипинамид	$[-NH(CH_2)_6NH\cdot CO(CH_2)_4CO-]_x$	250	20,00
Полигексаметилен-суберинамид	$[-NH(CH_2)_6NH\cdot CO(CH_2)_6CO-]_x$	225	16,66
Полигексаметилен-себацинамид	$[-NH(CH_2)_6NH\cdot CO(CH_2)_8CO-]_x$	210	14,28

Таблица 2

Вычисленные и найденные температуры плавления некоторых полиамидов

Т. пл. в °С: вычисленная по урав.	Т. пл. в °С: найденная	Наименование полиамида	Формула	Содержание амидных групп в мол. %
250	250	Полигексаметиленадипинамид	$[-NH(CH_2)_6NH\cdot CO(CH_2)_4CO-]_x$	20,00
250	250	Политетраметиленсубериниамид	$[-NH(CH_2)_4NH\cdot CO(CH_2)_6CO-]_x$	20,00
226	223	Поли-ω-энантоамид	$[-NH(CH_2)_6CO-]_x$	16,66
226	225	Полигексаметиленсубериниамид	$[-NH(CH_2)_6NH\cdot CO(CH_2)_6CO-]_x$	16,66
210	210	Полигексаметиленсебацинамид	$[-NH(CH_2)_6NH\cdot CO(CH_2)_8CO-]_x$	14,28
197	195	Поли-ω-пеларгонамид	$[-NH(CH_2)_8CO-]_x$	12,50
197	197	Полиоктаметиленсебацинамид	$[-NH(CH_2)_8NH\cdot CO(CH_2)_8CO-]_x$	12,50
180	180	Поли-ω-ундеканамид	$[-NH(CH_2)_{10}CO-]_x$	10,00
153	150	Поли-ω-маргаринамид	$[-NH(CH_2)_{16}CO-]_x$	6,25

В ряде случаев такого хорошего совпадения не имеется и разница составляет 5—10 — 15°.

Основываясь на данных, приведенных в табл. 2, мы склонны отнести наличие разницы между вычисленной и найденной температурой плавления за счет неправильного значения последней, могущего быть вызванным наличием ряда примесей (крезол и т. п.), понижающих температуру плавления. Пользуясь приведенным выше уравнением, можно вычислить температуры плавления еще не полученных полиамидов и исправить температуры плавления в тех случаях, когда они нуждаются в этом. Такого рода данные для полиамидов из четных диаминов и дикарбоновых кислот приведены в табл. 3.

Таблица 3

Вычисленные температуры плавления некоторых полиамидов

Наименование диамина	Дикарбоновая кислота	Т. пл. в °С: найденная	Т. пл. в °С: вычисленная
Тетраметилендиамин	Щавелевая	Не получен	460
	Янтарная	»	343
	Адипиновая	280	285
	Себациновая	232	226
Гексаметилендиамин	Щавелевая	Не получен	343
	Янтарная	210	285
Октаметилендиамин	Щавелевая	Не получен	285
	Янтарная	»	250
	Адипиновая	235	226
	Пробковая	202	210
Декаметилендиамин	Щавелевая	Не получен	250
	Янтарная	»	225
	Адипиновая	230	210
	Пробковая	Не получен	197
	Себациновая	194	187

Интересной особенностью найденной нами закономерности является то, что температура плавления не зависит от распределения метиленовых и амидных групп в составе звена макромолекулы, а зависит лишь от соотношения их друг с другом, как это можно видеть из данных табл. 4, где приведены примеры, иллюстрирующие указанную зависимость

Таблица 4

Температура плавления полиамидов различного строения

Количество амидных групп в мол. %	Наименование полиамида	Формула полиамида	Т. пл. в °C
12,50	Поли-ω-пеларгонамид	$[-NH(CH_2)_8CO-]_x$	195
	Полиоктаметиленсебацинамид	$[-NH(CH_2)_8NH \cdot CO(CH_2)_8CO-]_x$	197
16,66	Поли-ω-энантоамид	$[-NH(CH_2)_6CO-]_x$	223
	Полигексаметиленсуберинамид	$[-NH(CH_2)_6NH \cdot CO(CH_2)_6CO-]_x$	225
20,00	Полигексаметиленадипинамид	$[-NH(CH_2)_6NH \cdot CO(CH_2)_4CO-]_x$	250
	Политетраметиленсуберинамид	$[-NH(CH_2)_4NH \cdot CO(CH_2)_6CO-]_x$	250

Таким образом, амидные связи представляют как бы сшивки между цепями различных макромолекул, затрудняющие их отделение друг от друга и вынуждающие затрачивать на их разрыв значительное количество тепловой энергии, что и выражается в повышении температуры плавления пропорционально количеству амидных групп. Несомненно, что важным является не наличие амидных групп, как таковых, а их способность вступать во взаимодействие друг с другом с образованием водородных связей по схеме

```
              H
              |
   ··· — C — N — ···
         ‖
         O
         ⋮
         H
         |
··· — C — N — ···
      ‖
      O
      ⋮
      H
      |
··· — C — N — ···
      ‖
      O
      ⋮
```

благодаря чему возникает сетка связей между отдельными макромолекулами. Эти связи располагаются в одной плоскости под некоторым углом к оси макромолекулы.

Хорошее совпадение найденных и вычисленных количеств амидных групп для ряда полиамидов, приведенное в табл. 5, показывает, что в этих полиамидах все амидные группы одних макромолекул связаны водородными связями с амидными группами соседних макромолекул полиамида.

Возможность образования водородных связей определяется в первую очередь стереохимией макромолекул. Так, в случае смешанных полиамидов, полученных даже из четного диамина и четной дикарбоновой кислоты, уже не все амидные группы могут образовать водородные связи и это отражается на их температурах плавления, иллюстрацией чего могут

Таблица 5

Количество найденных и вычисленных амидных групп в некоторых полиамидах

Наименование полиамида	Т. пл. в °С	Количество амидных групп в мол. %	
		найденное по температуре плавления	вычисленное из эмпирич. формулы
Поли-ω-маргаринамид	150	5,71	6,24
Поли-ω-ундеканамид	180	10,00	10,00
Полиоктаметиленсебацинамид	197	12,43	12,50
Поли-ω-пеларгонамид	195	12,14	12,50
Полигексаметиленсебацинамид	210	14,28	14,28
Полигексаметиленсубеинамид	225	16,43	16,66
Поли-ω-энантоамид	223	16,14	16,66
Политетраметиленсуберинамид	250	20,00	20,00
Полигексаметиленадипинамид	250	20,00	20,00

служить приведенные в табл. 6 температуры плавления смешанных полиамидов исследованных нами систем: адипиновокислый гексаметилендиамин + субериновокислый гексаметилендиамин (АГ + ПГ) и адипиновокислый гексаметилендиамин + себациновокислый гексаметилендиамин (АГ + + СГ).

Таблица 6

Температуры плавления смешанных полиамидов в °С

Наименование исходных веществ	Соотношение исходных веществ в молях						
	1,0+0,0	0,8+0,2	0,6+0,4	0,5+0,5	0,4+0,6	0,2+0,8	0,0+1,0
АГ + ПГ	250—252	230—237	210—215	—	197—203	210—213	225—227
АГ + СГ	250—252	220—227	190—197	190—195	185—186	190—195	210—212

В самом деле, если изобразить плоскостную схему макромолекулы однородных полиамидов из солей АГ (схема № 1) и СГ и смешанных из солей АГ + СГ (схема № 2), то легко увидеть, что в первом случае все амидные группы могут образовывать водородные связи (обозначены пунктиром), а во втором не все.

Схема № 1

CO NH CO NH CO
CO NH CO NH CO NH
NH CO NH CO NH CO
CO NH CO NH CO NH

Схема № 2

CO NH CO NH CO
CO NH CO NH CO NH
NH CO NH CO NH CO
CO NH CO NH CO

В случае смешанных полиамидов необходимо уже различать количество амидных групп и количество водородных связей, так как они не совпадают и первое всегда превышает второе.

В связи с этим предложенное нами уравнение целесообразно представить в таком, более общем виде:

$$y = 7z + 110.$$

где $z = kx$. Коэффициент k показывает, какая часть амидных групп связана водородными связями.

Пользуясь температурой плавления, найденной экспериментально, можно вычислить количество водородных связей и, сравнив его с количеством амидных групп, определить, какой процент последних является свободным. Эти свободные амидные группы, не связанные водородными связями, очевидно, играют незначительную роль в определении свойств данного полимера. В табл. 7 приведены эти величины для системы смешанных полиамидов АГ + СГ, указанной в табл. 6.

Таблица 7

Количество амидных групп, связанных водородными связями, для системы АГ + СГ

Соотношение исходных веществ в мол. АГ + СГ	Т. пл. в °С	Количество водородных связей в мол. %	Количество амидных групп в мол. %	Количество амидных групп, не связанных водородными связями	
				в %	в мол. %
1,0+0,0	250	20,00	20,00	0,0	0,0
0,8+0,2	220	15,71	18,52	15,17	2,81
0,6+0,4	190	11,43	17,24	33,71	5,81
0,5+0,5	190	11,43	16,66	31,40	5,23
0,4+0,6	185	10,71	16,13	33,61	5,42
0,2+0,8	190	11,43	15,15	24,56	3,72
0,0+1,0	210	14,28	14,28	0,0	0,00

Особенно ярко стереохимические влияния проявляются в случае нечетных аминокислот, диаминов и дикарбоновых кислот, что явится предметом следующей статьи.

В заключение остановимся на некоторых следствиях, вытекающих из предложенного нами уравнения:

$$y = 7x + 110,$$

при $x = 0$ $y = 110°$; график пересекает ось в точке, отвечающей температуре плавления полиэтилена, т. е. полиметиленовой цепи, не содержащей амидных групп. При $x = 1$ $y = 117°$. Следовательно, увеличение количества амидных групп на 1 мол. % приводит к повышению температуры плавления полиамида на 7°. При $x = 100$ $y = 810°$, т. е. для полиамида, имеющего строение полидиметиленоксамида $—CO.CO.NH(CH_2)_2NH—$, температура плавления лежит так высоко, что это соединение разложится задолго до того, как достигнет температуры плавления.

На основании изложенного все алифатические полиамиды с прямой цепью можно рассматривать как сополимеры этилена ($CH_2 = CH_2$) и изоциановой кислоты $H—N = C = O$, и их строение в общем виде можно изобразить следующей формулой: $(CH_2 = CH_2)_x(CONH)_y$. Взаимное расположение этих компонентов не влияет на температуру плавления, как это видно при сравнении полиамидов из ω-аминокислот и дикарбоновых кислот с диаминами. Если отношение $\frac{[CONH]}{[CH_2 = CH_2]}$, или молярный процент амидных групп для двух или нескольких полиамидов, будет одинаково, то и температуры плавления будут равны, как это видно из данных табл. 2.

В заключение следует сказать, что отмеченные закономерности, связывающие свойства (температуру плавления, растворимость и т. п.) полиамидов из ω-аминокислот или диаминов с дикарбоновыми кислотами, в случае исходных соединений с четным числом метиленовых групп в молекуле представляют чрезвычайно редкий случай столь простых и точных отношений в области высокомолекулярных соединений.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрена зависимость температуры плавления алифатических полиамидов от количества амидных групп в звене.

2. Показано, что температура плавления алифатических полиамидов возрастает пропорционально увеличению количества амидных групп в звене.

3. Предложено уравнение, описывающее зависимость температуры плавления алифатических полиамидов от количества амидных групп в звене.

4. Показано, что температура плавления алифатических полиамидов не зависит от распределения метиленовых и амидных групп в звене, а зависит от их соотношения.

5. Полученные результаты истолкованы на основании представления об образовании водородных связей между амидными группами.

6. Показано, что у смешанных полиамидов не все амидные группы способны образовывать водородные связи.

7. Предложено рассматривать алифатические полиамиды как сополимеры этилена и изоциановой кислоты.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 163.
2. D. D. Coffman, G. J. Berchet, W. R. Peterson, E. W. Spanagel, J. Polymer Sci. 2, 306 (1947).
3. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. 1. Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 449, 450.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

В. В. КОРШАК и Т. М. ФРУНЗЕ

ИЗ ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 78. О ЗАВИСИМОСТИ СВОЙСТВ АЛИФАТИЧЕСКИХ ПОЛИАМИДОВ С НЕЧЕТНЫМИ ЗВЕНЬЯМИ ОТ СТРОЕНИЯ ЗВЕНА

В предыдущем сообщении мы рассмотрели вопрос о зависимости свойств полиамидов с четными звеньями от строения звена [1]. Оказалось, что имеется прямая зависимость между температурой плавления полиамидов и количеством водородных (амидных) связей, выражаемая уравнением

$$y = 7x + 110,$$

где y — температура плавления в °С; x — количество водородных связей в молярных процентах.

При помощи этого уравнения были вычислены температуры плавления большого числа полиамидов и в ряде случаев получено хорошее совпадение наблюденной и вычисленной величин. В других случаях такого совпадения, однако, не наблюдалось, что для полиамидов с четными звеньями очевидно объясняется неправильностью имеющихся в литературе данных, как это нам удалось показать собственными опытами на примере гексаметиленсуберинамида, гексаметиленазелаинамида, гексаметиленпимелинамида и других полиамидов [2]. Пользуясь предложенным уравнением, мы вычислили температуры плавления как для некоторых уже известных, так и для ряда еще не описанных четных полиамидов [1].

Однако попытка применения этого уравнения к большой группе полиамидов с нечетными звеньями, у которых или исходный диамин, или дикарбоновая кислота, или же аминокислота имеют нечетное число метиленовых групп, оказалась безуспешной. В таблице приведены указанные в литературе [3] и вычисленные нами температуры плавления для ряда полиамидов с нечетными звеньями.

При первом взгляде на табл. 1 сомнение вызывает температура плавления политетраметиленундекандикарбонамида (№ 7), как завышенная.

Все соединения условно можно разбить на четыре группы в зависимости от того, какая часть амидных групп связана водородными связями.

1-я группа — полиамиды, у которых связано ~50% амидных групп, это № 9, 11, 24.

2-я группа — полиамиды, у которых связано ~75% амидных групп, это № 1, 2, 4, 8, 10, 12, 13, 14, 16, 18, 21, 25.

3-я группа — полиамиды, у которых связано ~85% амидных групп, это № 3, 5, 15, 19, 22, 23.

4-я группа — полиамиды, у которых связано свыше 90% амидных групп, это № 6, 7, 17, 20, 26.

В каждой группе есть некоторые черты сходства между отдельными соединениями.

Первая группа соединений включает полиамиды, у которых исходные диамин и дикарбоновая кислота имеют нечетное число атомов углерода,

Таблица 1

Найденные и вычисленные температуры плавления полиамидов с нечетными звеньями

№ по пор.	Формула полиамида	Т. пл. в °С: найденная экспериментально	Т. пл. в °С: вычисленная по количеству амидных групп	Количество амидных групп, вычисленное по структурной формуле, в мол. %	Количество водородных связей в мол. %	Количество амидных групп, связанных водородными связями, в %
1	$[-NH(CH_2)_5CO-]_x$	215	250	20,00	15,00	75,00
2	$[-NH(CH_2)_7CO-]_x$	178	210	14,28	9,71	68,00
3	$[-NH(CH_2)_9CO-]_x$	175	187	11,11	9,28	83,53
4	$[-NH(CH_2)_4NH\cdot CO(CH_2)_5CO-]_x$	233	265	22,22	17,57	79,07
5	$[-NH(CH_2)_4NH\cdot CO(CH_2)_7CO-]_x$	223	237	18,18	16,14	88,77
6	$[-NH(CH_2)_4NH\cdot CO(CH_2)_9CO-]_x$	209	217	15,38	14,28	92,84
7	$[-NH(CH_2)_4NH\cdot CO(CH_2)_{11}CO-]_x$	209	203	13,33	14,28	107,12
8	$[-NH(CH_2)_5NH\cdot CO(CH_2)_4CO-]_x$	223	265	22,22	16,14	72,63
9	$[-NH(CH_2)_5NH\cdot CO(CH_2)_5CO-]_x$	183	250	20,00	10,43	50,21
10	$[-NH(CH_2)_5NH\cdot CO(CH_2)_6CO-]_x$	202	237	18,18	13,14	72,27
11	$[-NH(CH_2)_5NH\cdot CO(CH_2)_7CO-]_x$	178	226	16,66	9,71	58,28
12	$[-NH(CH_2)_5NH\cdot CO(CH_2)_8CO-]_x$	195	217	15,38	12,14	78,93
13	$[-NH(CH_2)_5NH\cdot CO(CH_2)_9CO-]_x$	175	203	13,33	9,00	67,52
14	$[-NH(CH_2)_5NH\cdot CO(CH_2)_{11}CO-]_x$	176	197	12,50	9,43	75,32
15	$[-NH(CH_2)_5NH\cdot CO(CH_2)_{12}CO-]_x$	178	192	11,76	9,71	82,57
16	$[-NH(CH_2)_5NH\cdot CO(CH_2)_{14}CO-]_x$	167	183	10,52	8,14	77,37
17	$[-NH(CH_2)_5NH\cdot CO(CH_2)_{18}CO-]_x$	167	170	8,69	8,14	93,67
18	$[-NH(CH_2)_6NH\cdot CO(CH_2)_5CO-]_x$	202	237	18,18	13,14	72,27
19	$[-NH(CH_2)_6NH\cdot CO(CH_2)_7CO-]_x$	205	217	15,38	13,57	88,23
20	$[-NH(CH_2)_7NH\cdot CO(CH_2)_4CO-]_x$	226	237	18,18	16,57	91,14
21	$[-NH(CH_2)_7NH\cdot CO(CH_2)_5CO-]_x$	196	226	16,66	12,28	73,71
22	$[-NH(CH_2)_7NH\cdot CO(CH_2)_8CO-]_x$	187	203	13,33	11,00	82,52
23	$[-NH(CH_2)_9NH\cdot CO(CH_2)_4CO-]_x$	204	217	15,38	13,42	87,25
24	$[-NH(CH_2)_9NH\cdot CO(CH_2)_7CO-]_x$	163	197	12,50	7,57	49,22
25	$[-NH(CH_2)_9NH\cdot CO(CH_2)_{10}CO-]_x$	175	192	11,76	9,28	78,91
26	$[-NH(CH_2)_{10}NH\cdot CO(CH_2)_{11}CO-]_x$	172	176	9,52	8,86	93,06

что, очевидно, отвечает такому расположению амидных групп, когда лишь половина их может образовать водородные связи, как это можно показать на примере полипентаметиленпимелинамида (№ 9), схема водородных связей для которого изображена ниже:

CO CO CO CO CO CO
NH NH NH NH NH NH
CO CO CO CO CO CO
NH NH NH NH NH

Особенностью этих макромолекул является также и то, что они не симметричны по отношению к оси молекулы, так как карбонильные и аминогруппы расположены у них каждые по одной стороне молекулы и поэтому при ином их взаимном расположении в одной и той же плоскости водородные связи не могут образоваться.

NH NH NH NH NH
CO CO CO CO CO
CO CO CO CO CO
NH NH NH NH NH

Вторая группа включает полиамиды, у которых исходный диамин или дикарбоновая кислота имеют нечетное число атомов углерода, а второй компонент имеет четное число углеродных атомов, за исключением нескольких соединений с обеими нечетными компонентами, что, возможно, связано с неточным определением температуры плавления или общей тенденцией к увеличению последней с ростом звена. К этой же группе принадлежат некоторые полиамиды из ω-аминокислот с нечетным числом метиленовых групп в молекуле.

Схема водородных связей для одного из представителей этой группы показана ниже:

Водородные связи у полипентаметиленадипинамида, изображенного на схеме, чередуются попарно, перемежаясь двумя амидными группами, которые также образуют водородную связь, но более слабую, вследствие того что расстояние, разделяющее вторую пару амидных групп, значительно больше. Повидимому, по этой причине две такие более слабые водородные связи дают такой же эффект, как одна, и поэтому общий результат такой же, как если бы 75% наличных амидных групп образовали водородные связи. На возможность такого явления указывали Шампетье и Эльон [4].

Полиамиды из аминокислот с нечетным числом метиленовых групп имеют молекулы векторного типа, т. е. у них расположение групп различно в зависимости от того, как рассматривать эти молекулы: справа налево или слева направо. По этой причине количество водородных связей будет разное в зависимости от того, будут ли все макромолекулы повернуты в одну сторону или поочередно в разные стороны. В первом случае лишь половина амидных групп может образовать водородные связи (I), а во втором — все (II), как это показано ниже на примере поли-ε-капролактама:

Повидимому, нормальным является расположение молекул по первому варианту (I), причем и более удаленные амидные группы образуют более слабые водородные связи, как это указано ранее для других полиамидов второй группы.

К третьей группе относятся полиамиды тех же типов, что во второй группе, с тем отличием, что сюда попадают те полимеры, у которых исходные вещества имеют более длинные цепи. Никаких других особенностей строения, отличающих эту группу от второй, нет. Повидимому, более длинные звенья позволяют образоваться большему количеству водородных связей за счет большей подвижности цепи макромолекулы и возможного складывания отдельных звеньев.

Четвертая группа включает вещества с еще более длинными молекулами исходных веществ, благодаря чему возникает возможность для еще большего количества амидных групп образовывать водородные связи. Сюда относятся полипентаметиленоктадекандикарбонамид, полидекаметиленундекандикарбонамид и др.

Таким образом, удлинение молекулы исходных веществ приводит к тому, что облегчается образование водородных связей между амидными группами. Поэтому можно ожидать, что при достаточно большой длине звена даже полиамиды из нечетного диамина и нечетной дикарбоновой кислоты смогут образовать водородные связи между всеми амидными группами, и будет наблюдаться полное соответствие между найденными и вычисленными величинами температур плавления.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен вопрос о зависимости свойств полиамидов с нечетным звеном от строения звена.

2. Показано, что у полиамидов с нечетным звеном не все амидные группы способны образовывать водородные связи.

3. Показано, что с удлинением молекулы исходных веществ создаются более благоприятные условия для образования водородных связей между амидными группами полиамидов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7.IV.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 756.
2. В. В. Коршак, Т. М. Фрунзе, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 163.
3. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, т. I, Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 449, 450.
4. G. Champetier, R. Aelion, Bull 1948, 683.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. М. РУБИНШТЕЙН, Л. Х. ФРЕЙДЛИН и Н. В. БОРУНОВА

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИНЕРТНОСТЬ АМОРФНОГО НИКЕЛЯ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА И ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

При изучении влияния прокаливания смеси гидроокисей никеля и алюминия на активность получаемого из нее Ni — Al_2O_3-катализатора мы столкнулись с интересным случаем образования неактивных никелевых катализаторов аморфной структуры.

Катализатор с содержанием 30% Ni и 70% Al_2O_3 готовился через алюминат из молярных растворов нитратов Ni и Al и 30%-ного раствора NaOH. Отмытый осадок сушился при 110—120° и формовался в цилиндрики размером 3 × 3 мм. Одна серия катализаторов была получена из описанной выше смеси гидроокисей путем прокаливания отдельных ее порций в течение 6—12 час. при 300°, 350° и 425° и последующего восстановления электролитическим водородом при 350°; другая серия приготовлена непосредственно из смеси гидроокисей, высушенной при 120°, восстановлением при 350°.

Активность катализаторов характеризовалась степенью гидрирования бензола (120°, объемная скорость 0,3 л·л/час) или дегидрирования циклогексана (300°, объемная скорость 0,3 л·л/час.), определяемой рефрактометрически.

Описанные выше серии катализаторов приготовлялись несколько раз, причем в большинстве случаев воспроизводимость их активности была удовлетворительной и предварительное прокаливание исходной смеси NiO на Al_2O_3 при 425° не оказывало заметного влияния. Кристаллическая структура обоих компонентов этих образцов катализаторов была установлена рентгенографически.

Совершенно иная картина наблюдалась нами с описываемыми катализаторами № 1—4, приготовленными тем же методом. Из таблицы видно, что катализаторы, полученные из смеси окислов Ni и Al, прокаленных в течение 10—12 час. при 425° (№ 1, 2 и 3) или даже при 350° (№ 4), после восстановления водородом при нормальном давлении (№ 1) или под давлением 500 атм. (№ 2, 3 и 4) совершенно неактивны в реакциях гидрирования бензола и дегидрирования циклогексана. Непрокаленные катализаторы после восстановления водородом при нормальном давлении (№ 6) или при давлении 500 атм. (№ 7 и 8) обнаружили достаточно высокую активность. Очевидно, что различия в активности были вызваны только предварительным прокаливанием смеси окислов. Катализатор № 5, приготовленный с предварительным прокаливанием при 300° и восстановленный водородом под давлением, также проявлял активность. Все эти катализаторы дали рентгенограммы с довольно сильным ровным фоном и (за исключением катализаторов № 1 и 4) с линиями малой или очень малой интенсивности, соответствующими межплоскостным расстояниям (d), указанным в таблице. Сопоставляя эти данные с табличными данными для Ni [1] и для γ-Al_2O_3 [2], легко убедиться, что рентгенограммы катализаторов не давали полной диффракционной картины ни Ni, ни Al_2O_3; кроме того, интенсивности линий значительно слабее, чем для этих веществ в чистом виде вследствие их взаимного разбавления в смеси и несовершенства кристаллических форм. Ни одна из линий не представляла дублета. Между тем, линии с d = 1,98—2,04 Å, 1,75—1,77 Å и 1,24 Å могли быть образованы на рентгенограммах как отражением от кристаллов Ni, так и отражением от кристаллов γ-Al_2O_3. Некоторые отклонения d от табличных величин могут быть обусловлены дефектами самих кристаллов и повышенной ошибкой определения из-за малой интенсивности и размытости линии на рентгенограммах. Исходя из структурных данных и сопоставляя данные по активности катализаторов № 1 и 4 (аморфные) и № 2, 3, следует признать, что и в последних двух катализаторах Ni был в аморфном состоянии, или в форме кристаллов, линейные размеры которых выходили за нижние пределы разрешающей способности структурного метода, а в кристаллической форме содержалась γ-Al_2O_3. Катализаторы же 5—8 содержали оба компонента частично в аморфной, частично в кристаллической форме. Прокаленная смесь окислов до восстановления дала аморфную картину, в соответствии с данными работы [3]. Таким образом выяснилось, что каталитически инертные образцы были рентгеноаморфными. Аморфный никель мог появиться в результате химического взаимодействия NiO и Al_2O_3 с образованием шпинели ($NiAl_2O_4$) в процессе прокаливания. При последующей обработке водородом шпинельная структура разрушается с выделением Ni и Al_2O_3, причем изолированные атомы Ni не способны в этих условиях ассоциироваться в

Таблица

№ катализатора	Условия прокаливания: температура в °С	Условия прокаливания: длительность в час.	Условия восстановления при 350°: длительность в час.	Условия восстановления при 350°: давление водорода в атм.	Гидрирование бензола при 120° в %	Дегидрирование циклогексана при 300° в %	Линии на рентгенограммах катализаторов, d в Å
1	425	10	26	1 атм	—	0,0	Линии отсутствуют
2*	425	10	1	500	0,0	—	1,98; 1,77
3	425	10	10	500	0,2	—	2,44; 2,03; 1,75; 1,59
4	350	12	5	500	0,0	—	Линии отсутствуют
5	300	6	5	500	38,4	—	1,98; 1,76
6	120	6	26	1 атм	—	62,0	2,01
7	120	6	2	500	30,2	—	1,99; 1,50
8	120	6	5	500	96,8	61,0	2,04; 1,76; 1,60; 1,49; 1,30; 1,24

* Образец восстанавливался при 400°.

сколько-нибудь значительные кристаллические образования.

Температура 350—425°, повидимому, представляет нижний предел, при котором NiO и Al_2O_3 еще химически взаимодействуют между собой, так как прокаливание при 300° почти не влияет на активность катализатора. Можно считать, что взаимодействие NiO и γ-Al_2O_3 начинается при температурах не ниже этой. Столь низкая [ср. 3] температура образования шпинели в описываемом нами случае, вероятно, объясняется большой поверхностью соприкосновения компонентов, вследствие гомогенизации смеси гидроокисей в результате каких-то неучтенных факторов, действовавших в процессе осаждения.

Согласно мультиплетной теории катализа [4], беспорядочно расположенные атомы никеля не способны из-за отсутствия структурного соответствия между катализатором и реагирующей молекулой ускорять реакции гидрирования бензола или дегидрирования циклогексана. Однако можно было ожидать, что на таком катализаторе будет гидрироваться двойная C = C-связь, т. е. будет протекать реакция дублетного типа. Действительно, при 130° и объемной скорости 0,2—0,3 в присутствии катализатора № 4, прокаленного при 350° 12 час., октен-3 гидрировался на 67—69%. Таким образом, для гидрирования двойной связи описанные катализаторы с аморфным Ni оказались активными. Это можно объяснить тем, что на поверхности встречаются пары атомов Ni, расположенные приблизительно на расстоянии 2,49 Å, требующегося для дублетной адсорбции олефина [5].

Замеченный нами случай образования никельглиноземных катализаторов, содержащих аморфный Ni, показывает, что при приготовлении катализаторов этого типа следует избегать образования гомогенных систем при осаждении гидроокисей.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.II.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехиздат, 1952; Hannawalt, Ind. Eng. Chem. 10, 495 (1938).
2. Г. С. Жданов, В. П. Котов, Г. Д. Любарский, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», 5, Изд. АН СССР, 1948, стр. 25.
3. W. O. Milligan, L. Merten, J. Phys. Chem. 50, 465 (1946).
4. А. А. Баландин, Усп. хим. 4, 1104 (1935); 10, 263 (1941); ЖРФХО 61, 909 (1929).
5. G. Twigg, E. Rideal, Trans. Faraday. Soc. 36, 533 (1940).

В. Ф. МИРОНОВ, А. Д. ПЕТРОВ и Н. А. ПОГОНКИНА

ЦИАНЭТИЛИРОВАНИЕ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ АМИНОВ

Недавно нами [1] было проведено цианэтилирование ряда α- и γ-кремнеорганических спиртов.

В настоящей работе мы установили, что кремнеорганические амины с азотом у α-атома углерода, подобно аминам, не содержащим кремния [2], также легко цианэтилируются:

$$1)\ (CH_3)_3SiCH_2\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{N}}H + CH_2 = CHCN \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{N}}CH_2CH_2CN$$

Причем, если R является этилом, то реакция проходит легко с разогреванием без каких-либо катализаторов. При R фениле цианэтилирование прошло лишь в присутствии катализатора уксусной кислоты. Однако кремнеамин с азотом у атома кремния (подобно силанолам в ряду кремнеспиртов) лишь при длительном нагревании с трудом прореагировал с акрилонитрилом (схема 2):

$$2)\ (C_2H_5)_3Si\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{N}}H + CH_2 = CHCN \xrightarrow{14\%} (C_2H_5)_3Si\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{N}}CH_2CH_2CN$$

$$3)\ (C_2H_5)_3SiCl + 2H\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{N}}CH_2CH_2CN \xrightarrow{40\%} (C_2H_5)_3Si\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{N}}CH_2CH_2CN$$

Образование по схеме (2) этилтриэтилсилил-β-цианэтиламина было доказано его встречным синтезом (по схеме 3).

В литературе имеется лишь упоминание [3] о синтезе соли кремнесодержащего четвертичного аммониевого основания, полученной действием CH_3J на $(CH_3)_3SiCH_2N(CH_3)_2$. Мы синтезировали пять новых иодистых солей четырехзамещенного аммония (белые кристаллические порошки, хорошо растворимые в воде). Попытка получить эти же соли действием α-иодалкилтриалкилсиланов на третичные амины не удалась даже в жестких условиях. Например нагревание $(C_2H_5)_3N$ с $JCH_2Si(CH_3)_3$ в течение 10 час. при 200° дало незначительное количество вещества с т. пл. 256°, не содержащего кремния. Что касается кремнеаминов с азотом у атома кремния, то они не образуют с иодистыми алкилами кремнесодержащих солей аммониевых оснований. Например $(C_2H_5)_3SiN(C_2H_5)_2$ с CH_3J после десяти дней стояния дал очень немного коричневого осадка, не содержащего кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этил(триметилсилилметил)амин $C_2H_5HNCH_2Si(CH_3)_3$ (I)
Этил-бис(триметилсилилметил)амин $C_2H_5N[CH_2Si(CH_3)_3]_2$ (II)

Смесь из 160 г этиламина и 150 г хлорметилтриметилсилана [4] нагревалась в автоклаве при ~150° в течение 10 час. с перерывом на ночь. Затем содержимое автоклава обрабатывалось ~10%-ным NaOH, органический слой отделялся и сушился Na_2SO_4. Получено при перегонке на колонке в 15—20 теоретических тарелок 83,5 г амина (I) с т. кип. 121,2° (759 мм); n_D^{20} 1,4155; d_4^{20} 0,7594; найдено *MR* 43,33; вычислено *MR* 43,18; выход 51%.

Найдено %: H 13,16; 13,07; C 54,79; 54,91; Si 21,31; 21,52
$C_6H_{17}NSi$. Вычислено %: H 13,05; C 54,89; Si 21,37;

Кроме того, выделено 17,7 г амина (II) с т. кип. 194,5° (760 мм); n_D^{20} 1,4349; d_4^{20} 7914; найдено *MR* 71,68; вычислено *MR* 71,50; выход 15,4%.

Найдено %: H 12,45; 12,40; C 55,31; 55,15; Si 25,65; 25,88
$C_{10}H_{27}NSi_2$. Вычислено %: H 12,51; C 55,23; Si 25,80

В аналогичных условиях получались кремнеорганические амины (III) и (IV).

Диэтил (триметилсилилметил)амин $(C_2H_5)_2NCH_2Si(CH_3)_3$ (III)

А. Смесь из 91 г диэтиламина и 61,3 г хлорметилтриметилсилана нагревалась в автоклаве при 150° 8 час. Получено 57,6 г амина (III) с т. кип. 148,2° (740 мм); n_D^{20} 1,4232; d_4^{20} 0,7692; найдено *MR* 52,76; вычислено *MR* 52,61; выход 72,5%.

Найдено %: H 13,31; 13,44; C 60,55; 60,61; Si 17,59; 17,27
$C_8H_{21}NSi$. Вычислено %: H 13,28; C 60,30; Si 17,61

Б. Смесь из 46 г диэтиламина и 30 г хлорметилтриметилсилана кипятилась 31 час. с перерывами на ночь. Осадок отфильтрован и получено 7,5 г амина (III); выход 19%. Кипячение фильтрата еще 53 часа дало еще 5,3 г амина (III), т. е. общий выход составил 32,4 %.

Этил(диметоксиметилсилилметил)амин $C_2H_5NHCH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{Si}}(OCH_3)_2$ (IV)

Смесь 23,2 г этиламина и 20 г хлорметилметилдиметоксисилана (т. кип. 139,5°) нагревалась в автоклаве 4 часа при 150°. Содержимое автоклава отфильтровано от кристаллического осадка, осадок промыт сухим эфиром. При перегонке получено 5,4 г амина (IV) с т. кип. 156,5° (750 мм); n_D^{20} 1,4118; d_4^{20} 0,9120; найдено *MR* 44,52; вычислено *MR* 44,54; выход 25,6%.

Найдено %: H 10,31; 10,41; C 44,16; 44,37; Si 17,11; 16,86
$C_6H_{17}NO_2Si$. Вычислено %: H 10,50; C 44,14; Si 17,19

Этил-β-цианоэтил-(триметилсилилметил)амин $NCCH_2CH_2\overset{C_2H_5}{\overset{|}{N}}CH_2Si(CH_3)_3$ (V)

К 3,7 г акрилонитрила добавлено 9,2 г амина (I). Температура смеси при этом поднялась до ~40° и держалась на этом уровне минут 15. Затем содержимое колбы подогревалось 12 час. при ~60°. Перегонкой под вакуумом получено 10 г амина с т. кип. 83,5° (3 мм); n_D^{20} 1,4466; d_4^{20} 0,8612; найдено *MR* 57,14; вычислено *MR* 57,07; выход 77,4%.

Найдено %: H 11,04; 10,95; C 58,66; 58,66 Si 15,42; 15,45
$C_9H_{20}N_2Si$. Вычислено %: H 10,93; C 58,64; Si 15,22

Фенил-β-цианоэтил(триметилсилилметил)амин $NCCH_2CH_2\underset{C_6H_5}{\underset{|}{N}}CH_2Si(CH_3)_3$ (VI)

Смесь из 3,2 г ледяной уксусной кислоты, 10 г акрилонитрила и 20,6 г N-фенил-(триметилсилилметил)амина [3] нагревалась при ~130° в течение 24 час. Разгонкой под вакуумом выделено 18,3 г амина (VI) с т. кип. 199—201° (6 мм); n_D^{20} 1,5388; d_4^{20} 1,9886; найдено *MR* 73,60; вычислено *MR* 72,01; выход 68,6%

Найдено %: H 8,67; 8,60; C 67,41; 67,40; Si 12,30; 11,82
$C_{13}H_{20}N_2Si$. Вычислено %: H 8,67; C 67,19; Si 12,07

Этил-β-цианоэтил(триэтилсилил)амин $NCCH_2CH_2\overset{C_2H_5}{\overset{|}{N}}Si(C_2H_5)_3$ (VII)

А. Смесь из 10 г акрилонитрила и 19,3 г этил(триэтилсилил)амина [5] нагревалась 61 час при 77—80. Перегонкой выделено исходного кремнеамина 10,7 г и 4 г амина (VII) с т. кип. 262—265° (740 мм); n_D^{20} 1,4575; d_4^{20} 0,8914; найдено *MR* 64,82; вычислено *MR* 65,18; выход 13,6%.

Б. К 92,7 г β-(этиламино)пропионитрила, растворенного в 250 мл абсолютного эфира при размешивании добавлено 65 г триэтилхлорсилана. На следующий день осадок отфильтрован и фильтрат дважды перегнан под вакуумом. Получено 36,5 г амина (VII) т. кип. 265—266° (745 мм); n_D^{20} 1,4590; d_4^{20} 0,8923; найдено *MR* 65,11 вычислено *MR* 65,18; выход 40%

Найдено %: H 11,51; 11,37; C 61,78; 61,70; Si 12,61; 12,48
$C_{11}H_{24}N_2Si$. Вычислено %: H 11,39; C 62,20; Si 13,21

Иодистый (триметилсилилметил)диэтилметиламмоний
$J[(CH_3)_3SiCH_2\overset{+}{N}(C_2H_5)_2\ CH_3]$ (VIII)

К 3,2 г амина (III) в 70 мл абсолютного эфира добавлено 6 г иодистого метила. Через 6 дней осадок отфильтровывался, промывался эфиром и высушивался под вакуумом. Получено 6 г вещества (VIII) с т. пл. 118°. Через три дня из фильтрата выпало еще 0,2 г вещества (VIII), т. е. выход достиг 100%.

Найдено %: C 36,09; 36,10; H 8,25; 8,25; Si 9,11; 9,47; J 41,92; 42,06
$C_9H_{24}SiNJ$. Вычислено %: C 35,88; H 8,03; Si 9,31; J 42,13

Аналогичным образом получались иодистые соли других кремнесодержащих четвертичных аммониевых оснований (см. таблицу). Анализы этих соединений на C, H, Si и J вполне удовлетворительны.

Таблица

Соль четвертичного аммониевого основания	Исходные вещества: амин	Исходные вещества: RJ	Т. пл. в °C	Количество суток	Выход в %
$[(CH_3)_3SiCH_2\overset{+}{N}(C_2H_5)_2CH_3]J^-$	(III)	CH_3J	118	6 10	99,5 100
$[(CH_3)_3SiCH_2\overset{+}{N}(C_2H_5)_3]J^-$	(III)	C_2H_5J	170	9	100
$[(CH_3)_3SiCH_2\overset{+}{N}(C_2H_5)_2C_3H_5]J$	(III)	C_3H_5J	144—146	10	80
$([(CH_3)_3SiCH_2\overset{+}{N}(C_2H_5)CH_2CH_2CN]J^-$ с CH_3 при N	(V)	CH_3J	190	12 53 82	47 72,5 85
$\{[(CH_3)_3SiCH_2]_2\overset{+}{N}C_2H_5CH_3\}J^-$	(II)	CH_3J	140—142	4 15 45	15 93,5 96,5

ВЫВОДЫ

1. Установлена возможность цианэтилирования кремнеорганических вторичных аминов как с аминогруппой у α-атома углерода, так и у атома кремния.

2. Обнаружено резкое различие между указанными классами кремнеаминов в их реакциях с иодистыми алкилами и акрилонитрилом.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
16.III.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов, Н. А. Погонкина, ДАН 100, № 1, 81 (1955).
2. Реакции и методы исследования органических соединений, М.— Л., 2, 1952, стр. 75.
3. J. E. Noll, J. L. Speier, B. F. Daubert, J. Am. Chem. Soc., 73, 3867 (1951).
4. В. Ф. Миронов, Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, № 1, 182.
5. E. Larsonn, O. Mjörne, Trans. Chalm. Univ. 87, 29 (1949).

А. М. РУБИНШТЕЙН и Н. А. ПРИБЫТКОВА

О ВЛИЯНИИ СТРУКТУРНОГО ФАКТОРА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СПИРТОВ РАЗЛИЧНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА

В одном из предыдущих исследований [1] с простым дегидратирующим катализатором — Al_2O_3 было замечено, что разложение спиртов с различной величиной молекулы протекает на одном и том же образце катализатора с неодинаковой скоростью, что было поставлено в связь со структурными особенностями катализаторов (размер элементарных кристалликов и диаметр пор). Это явление мы исследовали более подробно на MgO-катализаторах.

Катализаторы MgO (I—IV) приготовлены осаждением $Mg(OH)_2$ 10%-ным раствором NH_4OH из 10%-ного раствора $Mg(NO_3)_2$ при 0, 20, 60 и 100°. Катализаторы (V и VI) осаждены соответственно из 1%-ного и 50%-ного растворов нитрата магния при 20°. Промытые до отрицательной реакции на NO_3-ион, осадки гидроокисей формовали через один и тот же пресс, сушили при 110—120° и прокаливали на воздухе в

течение 6 час. при 425—450°. Остаточная вода определена во всех образцах прокаливанием отдельных проб (также испытывавшихся на активность) при 1000° до постоянного веса. Определение удельной поверхности проведено по адсорбции иода из его раствора в CCl_4 по методике, описанной в работе [2]. Линейные размеры кристаллов установлены рентгенографически из полуширин отражений от плоскостей 002, 022 и 222.

Каталитическая активность образцов определена: а) по разложению абсолютного этанола при 435, 450 и 465° при объемной скорости 2,7 л/л час. и б) с катализаторами I, V и VI — по разложению абсолютных этанола, н. бутанола, изопентанола и н.октанола при 450° в одной серии опытов с одинаковой (2,7) объемной скоростью, а в другой серии — с эквимолекулярными скоростями. Опыты проводили в проточной системе с одинаковыми навесками катализаторов. Спирт подавался с постоянной скоростью при помощи автоматического датчика [3] в содержащий навеску катализатора реактор Васкевича [4], помещенный в блочную электропечь.

Жидкие продукты реакции отделяли в приемнике с обратным холодильником, а газообразные продукты собирали над насыщенным раствором поваренной соли и анализировали на содержание H_2 и олефина (дегидрогенизация и дегидратация). Активность выражена в миллилитрах газообразного продукта (H_2+олефин), выделяющегося в условиях опыта в единицу времени на 1 г катализтора. Коэффициент избирательности действия представлен как доля дегидрогенизация в сумме обеих реакций.

Рентгеноструктурный анализ показал, что исследованные образцы представляли окись магния с постоянной решетки, менявшейся от препарата к препарату лишь в пределах ошибки определения. Образцы имели близкие средние линейные размеры кристаллов (табл. 1). Прокаливание при 1000° приводит для большинства образцов

Таблица 1

№ катализатора	Остаточная вода в %	Удельная поверхность в м²/г	Линейный размер кристаллов MgO в Å	Активность *	Коэффициент избирательности
I	2,15	104 (27)	66 (103)	42,9 79,0 <u>91,0</u> (32,7)	0,77 0,74 <u>0,74</u> (0,86)
II	3,25	132 (29)	51 (83)	52,3 82,6 <u>107,6</u> (24,9)	0,77 0,72 <u>0,70</u> (0,83)
III	3,50	131	57	42,8 64,3 <u>99,7</u>	0,75 0,72 <u>0,72</u>
IV	2,95	132 (33)	59 (83)	34,8 61,7 <u>87,3</u> (27,0)	0,78 0,77 <u>0,74</u> (0,84)
V	2,64	111 (32)	59 (70)	30,3 61,3 <u>84,4</u> (37,6)	0,76 0,72 <u>0,70</u> (0,86)
VI	2,04	63 (36)	82 (80)	23,2 44,8 <u>80,6</u> (31,7)	0,76 0,73 <u>0,75</u> (0,83)

* При 435, 450 и 465°; данные, полученные при 450°, подчеркнуты. В скобках указаны данные, полученные с образцами, прокаленными при 1000°.

к увеличению среднего линейного размера кристаллов в 1,3—1,5 раза. Как в исследованном температурном интервале, так и при переходе от образца к образцу, избирательность действия сохранялась достаточно постоянной. Из того что коэффициент избирательности действия катализаторов, прокаленных при 1000°, имеет бóльшую величину, чем у непрокаленных катализаторов, следует, что удаление воды из катализаторов меняет соотношение скоростей дегидрогенизации и дегидратации в пользу дегидрогенизации. Достигающее двукратного понижение суммарной активности прокаленных при 1000° катализаторов явно представляло следствие спекания и уменьшения поверхности, которое при достижении постоянного веса доходило до 4—5-кратного

Таблица 2

№ катализатора	Этанол		Бутанол		н.изо-Пентанол		н.Октанол	
	активность	коэфф. избират.	активность	коэфф. избират.	активность	коэфф. избират.	активность	коэфф. избират.
А. Объемная скорость 2,7 л/л час; 450°								
I	79,0	0,74	57,2	0,87	40,3	0,94	40,3	0,89
V	60,6	0,71	52,0	0,92	40,2	0,93	43,5	0,87
VI	42,8	0,73	37,2	0,9	17,9	0,94	28,4	0,86
Б. С эквимолекулярными скоростями (объемн. скорости соответственно 2,7, 4,6, 5,4 и 8,1 л/л час); 450°								
I	79,0	0,74	27,3	0,96	26,9	0,95	27,0	0,93
V	60,6	0,71	41,7	0,95	30,3	0,95	29,6	0,92
VI	42,8	0,73	15,9	0,94	—	—	15,6	0,94

Опыты со спиртами, содержащими различное число С-атомов в молекуле, показали (табл. 2), что не только активность, но и избирательность действия в некоторой степени зависит от величины молекулы спирта. Как при объемной скорости 2,7 (табл. 2, А), так и при эквимолекулярных скоростях (табл. 2, Б) наблюдается заметное изменение суммарной удельной активности, при эквимолекулярных скоростях особенно сказывающееся при переходе от этанола к бутанолу; оно может быть вызвано различиями величин эффективной удельной поверхности [1] при переходе от одного спирта к другому: часть пор, доступных для небольшой молекулы этанола, выключается из процесса для имеющих бо̀льшие размеры молекул бутанола и высших спиртов. Но изменение избирательности действия катализаторов с увеличением молекулы спирта не может быть объяснено изменением эффективной удельной поверхности. Действующим в этом случае фактором является структурный: появление эффекта экранирования части активных центров с увеличением размеров адсорбируемых молекул. Согласно мультиплетной теории [5], он представляет одну из форм влияния на процесс «зарамочного» радикала. Поскольку при дегидрогенизации адсорбированная группой CH_2OH молекула спирта располагается под большим углом, а при дегидратации адсорбция —CH_2 — CH_2OH-группы под малым углом к поверхности катализатора, эффект экранирования должен проявляться в ослаблении дегидратации с увеличением молекулы спирта, в гораздо меньшей степени сказываясь на дегидрогенизации. Действительно, при переходе от этанола к бутанолу дегидратация ослабляется в 7—20 раз (табл. 2, Б), а дегидрогенизация только до 2 раз. Это и приводит к увеличению коэффициента избирательности действия. Взяв за основу схему дублетной адсорбции [5] и приняв расстояние С — С в спиртах равным 1,54 Å при тетраэдрическом валентном угле [6], легко убедиться, что молекула этанола должна размещаться на поверхности окиси магния (d = 2,40 Å) с сохранением валентного угла по схеме дегидратации без экранирования поверхности и без взаимного перекрывания (данные расчетов [7]) В случае же бутанола, а тем более высших спиртов, экранирование поверхности неизбежно в большей или меньшей степени, что и объясняет наблюдаемое увеличение коэффициента избирательности действия.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Рубинштейн, В. Э. Вассерберг, Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 323.
2. A. C. Zettlemoyer, W. C. Walker, Ind. Eng. Chem. 39, 69 (1947).
3. А. М. Левит, Л. Х. Фрейдлин, Зав. лаб. 16, 244 (1950).
4. Д. Н. Васкевич, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 325.
5. А. А. Баландин, Юбил. сб. XXX-летия Великой Октябрьской социалистической революции, ч. 1, Изд. АН СССР, 1947, стр. 637.
6. А. А. Баландин, Я. Т. Эйдус, ДАН 49, 680 (1945).
7. S. Twigg, E. Rideal, Trans. Faraday Soc. 36, 533 (1940).

К. Т. ПОРОШИН, Т. Д. КОЗАРЕНКО и Ю. И. ХУРГИН

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИКЕТОПИПЕРАЗИНОВ В ПРОДУКТАХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ЭФИРОВ α-АМИНОКИСЛОТ

Известно, что реакция поликонденсации эфиров α-аминокислот идет в двух направлениях: 1) образование линейных полипептидов и 2) образование циклических дипептидов — дикетопиперазинов

$$H-CH(NH_2)-COOR_1 \xrightarrow{(1)} H(NH-CHR-CO)_nOR_1,$$

$$\xrightarrow{(2)} \begin{array}{c} CHR \\ HN \quad C=O \\ O=C \quad NH \\ CHR \end{array}$$

До настоящего времени не было разработано доступных и достаточно точных методов количественного определения циклических и линейных форм в продуктах поликонденсации эфиров α-аминокислот.

Определение количества циклических форм, по Гаврилову и Балабуха [1], методом ионофореза хотя и дает удовлетворительные результаты но сопряжено с большими экспериментальными трудностями. Кроме того, ионофорез применим только для растворимых в воде продуктов поликонденсации. Метод возгонки [2, 3] из смеси дикетопиперазинов с пептидами в вакууме при повышенных температурах (10^{-3} мм; 140—150°) имеет существенный недостаток, так как при этих условиях часть пептидов подвергается термической деструкции с образованием некоторого количества дикетопиперазинов [2].

Приступая к изучению механизма реакции поликонденсации эфиров α-аминокислот, мы столкнулись с необходимостью разработки более простого и достаточно точного метода количественного определения циклических форм. В основу предлагаемого метода положен известный факт, состоящий в декструкции дикетопиперазинов в щелочной среде с образованием дипептидов [4].

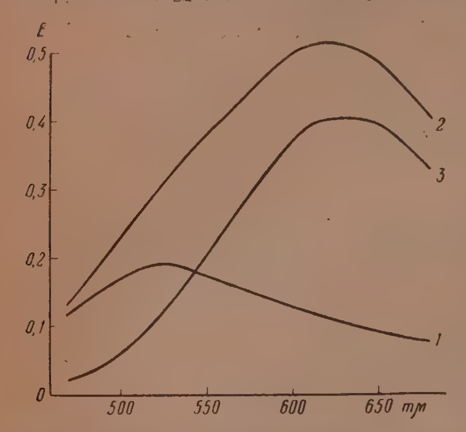
Фиг. 1. Кривая гидролиза дикетопиперазина в 0,1 N NaOH при 40°; ● — титрование медью; ○ — по уменьшению аминного азота (Слайк)

Отсутствие свободных аминокислот среди продуктов первых фаз деструкции дикетопиперазинов связано с возможной неравноценностью пептидных связей в этом соединении. Нами была изучена в разных условиях деструкция дикетопиперазина в зависимости от концентрации щелочи и температуры, на основании чего были найдены оптимальные условия полной деструкции. Количественный выход дипептидов в продуктах поликонденсации измерялся после деструкции дикетопиперазинов по увеличению аминного азота, по Слайку, а также по количеству связанной меди в «биуретовом» медном комплексе дипептидов (λ_{max}=610 mμ). Одним из нас [5] ранее было показано методом дифференцированной спектрофотометрии, что образование медных комплексов смеси полипептидов идет в определенной последовательности. По мере прибавления меди сначала образуются комплексы с театра- и более длинными пептидами (λ_{max} = 510—515 mμ). Комплексы трипептидов(λ_{max}= 580 mμ) с медью образуются после полного связывания более длинных пептидов. В последнюю очередь образуются синие дипептидные комплексы. Аналогичную последовательность связывания с медью для глициновых пептидов нашли Доби и Кермак [6], основываясь на потенциометрических и спектрофотометрических данных. На основании этого был разработан метод визуального титрования количества дипептидов, связанных медью. Начальной точкой титрования является момент окончания образования «красных» (тетрапептидных) и «фиолетовых» (трипептидных) комплексов. Конечной точкой титрования является образование тончайшей взвеси гидроокиси меди.

Для определения содержания дикетопиперазинов был применен гидролиз в 0,1 N растворе NaOH при 40° в течение одного часа. При этих условиях происходит полное расщепление дикетопиперазина до дипептида, в то время как дипептиды не разлагаются. Гидролиз глицинового ангидрида за один час (фиг. 1) почти полностью заканчивается. Предельное количество связанной меди соответствует 98% теоретической величины для полного распада дикетопиперазина. Параллельно глубина гидролиза глицинового ангидрида в тех же условиях измерялась по увеличению аминного азота, по Слайку. Данные обоих методов хорошо согласуются. Свободного глицина, а равно и дикетопи-

пиперазина в гидролизате не обнаружено. Диглицин, триглицин и тетраглицин в данных условиях щелочного гидролиза (а также в присутствии дикетопиперазинов устойчивы и прироста аминного азота не дают. На основании этих предварительных данных был проведен гидролиз дикетопиперазинов, имеющихся в продуктах поликонденсации этиловых эфиров глицина и *d,l*-аланина.

При титровании продуктов поликонденсации этилового эфира глицина 0,04 *N* раствором $CuSO_4$ от точки перехода к синей окраске до окончания комплексообразования обнаружено 10,4±0,2% дикетопиперазинов. Параллельное определение по увеличению аминного азота дает величину содержания дикетопиперазинов 8,8%. Подобное же определение дикетопиперазинов в продуктах поликонденсации этилового эфира *d,l*-аланина дало величину 62,8± ±0,2% по «медному» методу и 59,8% — по Слайку. Вследствие хорошей растворимости продуктов поликонденсации этилового эфира *d,l*-аланина ранее удалось [7] провести ионофоретическое определение дикетопиперазинов; при этом их было найдено 68%.



Фиг. 2. Спектры поглощения медных комплексов продуктов поликонденсации этилового эфира *d, l*-аланина: *1* — в момент точки перехода; *2* — после окончания комплексообразования; *3* — спектр поглощения медных комплексов, образовавшихся после «точки перехода»

Отгонка при 140° и 10^{-3} мм рт. ст. дала величину 70% содержания дикетопиперазина. Данная величина, возможно, является завышенной вследствие термической деструкции линейных полимеров с образованием циклических димеров. При ионофорезе же не происходит полного разделения, так как часть полимеров не переходит на катод.

Для проверки правильности определения точки перехода при титровании медью были сняты спектры поглощения «биуретовых» медных комплексов продуктов поликонденсации этилового эфира *d,l*-аланина (фиг. 2). Кривая *1* снята при «точке» перехода и по положению максимума (λ_{max}=530 mμ) соответствует медным комплексам тетрапептидов и более длинных пептидов. Характер кривой при длинах волн, больших 550 mμ, указывает на возможное присутствие небольшого количества трипептидов. Спектр поглощения медных комплексов, образовавшихся после точки перехода (кривая *3*), т. е. разность оптических плотностей, измеренных после окончания комплексообразования (кривая *2*) и в момент точки перехода, соответствует поглощению медных комплексов дипептидов (λ_{max}= 620 mμ). Это подтверждает возможность достаточно точного визуального нахождения «точки перехода» при титровании медью.

Следует отметить, что в присутствии значительного количества трипептидов титрование дипептидов медью затруднительно, вследствие того что визуальная окраска ди- и трипептидов близка, но это затруднение устранимо при спектрофотометрическом титровании.

ВЫВОДЫ

1. Предложен новый метод количественного определения дикетопиперазинов в присутствии пептидов по количеству образовавшихся дипептидов при щелочном гидролизе. Титрование медью и измерение увеличения аминного азота дают сходящиеся результаты.

2. Измерено содержание дикетопиперазинов в продуктах поликонденсации: а) этилового эфира глицина — 10% и б) этилового эфира *d,l*-аланина — 61%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Гаврилов, В. С. Балабуха-Попцова, Вестник МГУ № 1, 105 (1948).
2. K. Kempf, J. pr. Chem. 78, 243 258 (1908).
3. M. Frenkel, E. Katchalsky, J. Am. Chem. Soc. 65, 1670 (1943).
4. E. Fisher, Ber. 38, 607 (1905); Н. Д. Зелинский, Bioch. Z. 141, 97 (1923).
5. К. Т. Порошин, Сб. «Исследования в области высокомолекулярных соединений», Изд. АН СССР, 1949, стр. 193.
6. H. Dobbie, W. O. Kermack, Biochem. J. 59, 257 (1955).
7. В. В. Коршак, К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, № 4, 663.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1955, № 4

ХРОНИКА

ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР

На сессии общего собрания Отделения химических наук АН СССР, состоявшейся 30—31 марта 1955 г. под председательством акад. М. М. Дубинина, были заслушаны доклады: акад. А. А. Баландина на тему «Современное состояние проблемы катализа и теоретические основы изыскания катализаторов» *, члена-корр. АН СССР А. Д. Петрова: «Синтез разветвленных алифатических углеводородов через β-алкенилгалогениды» ** и члена-корр. АН СССР А. Н. Терентьева: «О номенклатуре конденсированных (сращенных) систем органических соединений».

Открывая прения по первому докладу, акад. М. М. Дубинин подчеркнул необходимость обсудить пути дальнейшего развития теоретических и экспериментальных исследований по проблеме катализа и наметить важнейшие направления ее разработки.

Выступивший в прениях д-р хим. наук Я. Т. Эйдус (Институт органической химии АН СССР) указал на ту связь, которая существует между решением практической задачи научно-обоснованного подбора катализаторов и уровнем развития теории катализа. Я. Т. Эйдус считает, что мультиплетная теория, благодаря ее всесторонности и широкому физико-химическому обоснованию, является тем объединяющим центром, в котором в той или иной степени находят отображение идеи, положенные в основу других теорий гетерогенного катализа. Так, примером проявления связи между мультиплетной теорией, теорией пересыщения и теорией неоднородной поверхности Тейлора является учет влияния микрошероховатости поверхности катализатора на его активность.

Теория активных ансамблей, отождествляющая активные места катализатора с аморфной фазой, приписывает активность группе атомов — активному ансамблю, который до некоторой степени соответствует мультиплету.

Взаимосвязь между мультиплетной теорией и теорией промежуточных соединений выражается в том, что основная идея последней уже заложена в природе промежуточного мультиплетного комплекса. Что касается теории Поляни, появившейся вскоре после мультиплетной, то она весьма близка к последней и по основным идеям идентична ей. Мультиплетная теория также тесно связана и с теорией активированной адсорбции.

Особое значение имеет установление связи между мультиплетной теорией и теорией переходного состояния. Основой для этой связи служит принятие обеими этими теориями теории существования промежуточных состояний, выраженных в мультиплетном или активированном комплексах; модели их часто совпадают, так как и в том и в другом случае активными являются конфигурации из двух и больше атомов катализатора.

Эти взаимоотношения между различными теориями и мультиплетной теорией, альфой и омегой которой является идея о геометрическом и энергетическом соответствии между реагирующими частицами и катализатором, создают,— говорит Я. Т. Эйдус,— по мнению А. А. Баландина, возможность объединения большинства существующих теорий в единую, причем разные взгляды находят в ней свое определенное место. Специфичность же отдельных теорий вызвана тем, что они рассматривают разные стороны одного и того же явления и могут служить дополнением друг другу. Однако затруднения по пути объединения теорий возникают в тех случаях, когда специфичность вызвана тем, что данная теория специализируется на явлениях из различных областей катализа.

Я. Т. Эйдус останавливает внимание на некоторых формах катализа, которые занимают промежуточное место между гетерогенным и гомогенным катализом. Некоторые из этих форм катализа хорошо известны, например гетерогомогенные реакции типа реакции Полякова — Семенова — Ковальского, в которых активный центр, зарождающийся на поверхности, может выбрасываться в объем, инициируя гомоген-

---

* Статья А. А. Баландина на тему его доклада помещена на стр. 624 в данном номере журнала.

** Статья А. Д. Петрова на тему его доклада помещена на стр. 639.

ную реакцию, или, например, гомогенные реакции в жидких пленках, находящихся на поверхности гетерогенного катализатора по Семенову —Чиркову — Гольданскому.

В последнее время,— продолжает Я. Т. Эйдус,— им было обращено внимание на такое явление катализа, когда нарушается одно из основных требований мультиплетной теории — активирование катализатором всех исходных компонентов реакции — и происходит активирование поверхностью контакта лишь, например, одного из двух компонентов. Это интересное явление наблюдалось при реакции изосинтеза и заключается в гидрировании окиси углерода водородом на контактах, не способных к активации водорода, например на классических дегидратирующих катализаторах, как окись алюминия и двуокись тория. В результате такого «полуконтактного» гидрирования при высоких температурах и давлениях образуются разветвленные углеводороды. Такой механизм реакции, по мнению Я. Т. Эйдуса, является пока уникальным и не соответствует истинно гетерогенному катализу; его можно рассматривать как частный случай гетерогенного катализа в том смысле, как в механике покой не противопоставляют движению, а рассматривают как частный случай движения, характеризующийся нулевой скоростью. Этот полуконтактный механизм является частным случаем мультиплетной реакции, когда адсорбционные величины принимают нулевые значения.

Я. Т. Эйдус высказывает пожелание, чтобы теория выявила особенности подобных случаев полуконтактного катализа, так как это может иметь значение при разработке основ научного подбора катализаторов. При теоретическом рассмотрении реакций, протекающих по полуконтактному механизму, можно сказать, что они должны характеризоваться энергиями активации бо́льшими, чем если бы они шли по истинно контактной схеме. Такой вывод делает также и Эйринг.

В заключение Я. Т. Эйдус отмечает, что в последнее время сделаны крупные шаги по предсказанию избирательности действия определенного катализатора в отношении реакций функциональных групп, однако такие тонкие вопросы, как промотирование и активирование, как чувствительные влияния при изменении методик приготовления катализаторов и другие, пока не получили еще должного отражения в теории научного подбора катализаторов.

М. И. Темкин (Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова) в своем выступлении отмечает, что А. А. Баландин первый поставил в общей форме вопрос о так называемом энергетическом соответствии в катализе, т. е. вопрос о том, каким образом на основании величин энергии связи атомов с катализатором можно осуществить выбор катализатора для данной реакции. Это безусловно очень интересная постановка вопроса, потому что хотя количество данных по энергиям связи в настоящее время еще недостаточно, но в будущем они могут быть получены, и если бы можно было на основании этих данных подбирать теоретически катализаторы, то это было бы большой помощью в работах по катализу.

На первый взгляд кажется,— говорит М. И. Темкин,— что в общем виде это сделать нельзя, потому что скорости реакций не могут быть однозначно выражены через величины термодинамического характера, какими являются энергии связи. Однако известно, что имеются определенного рода соотношения между кинетическими и энергетическими величинами, примером которых могут служить известные соотношения в области кислотного катализа. Этим в принципе оправдывается постановка задачи.

Наряду с кинетическими методами определения энергий связи атомов с поверхностью возможны и более прямые методы. В последние годы в лаборатории химической кинетики Института им. Л. Я. Карпова было использовано для этой цели изучение химических равновесий с участием, с одной стороны, газообразных компонентов, а с другой стороны, поверхностных соединений.

Данные о равновесиях позволяют,— говорит М. И. Темкин,— определить энергии связи поверхностных соединений этим методом. Н. В. Кулькова провела исследования энергии связи кислорода на поверхностях различного рода катализаторов окислительных процессов. Результаты таких измерений могут быть использованы для экспериментального освещения проблемы энергетического соответствия.

С теоретической точки зрения можно подойти к этому вопросу несколько иначе, чем это сделано в работе А. А. Баландина, а именно, можно в достаточно общем виде рассмотреть вопрос о гетерогенном каталитическом процессе, который складывается из двух стадий (а вообще, повидимому, всякий каталитический процесс должен состоять из стадий, так что 2 есть наименьшее возможное число). Если написать уравнение для скорости процесса, отвечающее условию стационарного течения, и далее для константы скорости каждой стадии предположить такое же соотношение между кинетической и термодинамической характеристикой, какое имеет место для кислотного катализа, то можно в общем виде решить вопрос о том, какой катализатор даст максимальную скорость реакции. М. И. Темкин провел такое рассмотрение, приняв, что изменение энергии активации при переходе от одного катализатора к другому составляет половину изменения энергии связи в промежуточном поверхностном соединении. (Это отвечает результатам, которые были получены им в экспериментальных работах по изучению синтеза аммиака и других реакций.) Тогда оказывается, что максимальная скорость реакции достигается при половинном покрытии поверхности промежуточным веществом. М. И. Темкин различает два случая: первый, когда одна из стадий достигает равновесия раньше, чем вся реакция в целом. Это явление имеется, например

в процессе синтеза аммиака. Тогда требование половинного покрытия может быть выражено через термодинамическую характеристику равновесной стадии. Тем самым задача решается до конца.

Второй случай, который отвечает рассмотренному А. А. Баландиным,— это случай течения реакции вдали от равновесия. Здесь в общем виде нельзя при излагаемом подходе выразить условие половинного заполнения поверхности через величины энергий связей. Это можно сделать, однако, если предположить, что соотношение между константой равновесия и константой скорости выполняется не только для каждой стадии в отдельности, но также связывает первую стадию со второй. Указанное предположение имеет смысл, если первая и вторая стадии аналогичны, как это имеет место, например, в дублетной схеме, которую использовал А. А. Баландин. Такие реакции можно назвать симметричными. Наиболее симметричными в указанном смысле являются реакции изотопного обмена. Для случая, рассматриваемого А. А. Баландиным, таким путем получается тот же результат, который был выведен А. А. Баландиным при рассмотрении при помощи вулканообразных кривых: оказывается, что сумма энергий связей с поверхностью должна равняться половине суммы энергий разрушающихся и образующихся связей.

Хотя,— говорит в заключение М. И. Темкин,— в общем случае нельзя выбрать оптимальный катализатор на основании энергий связей, но это можно сделать (если выполняются указанные выше предположения) в двух важных частных случаях: реакций вблизи равновесия и симметричных реакций.

Выступавший по докладу член-корр. АН СССР С. З. Рогинский отметил, что концентрация сил на разработке научных основ подбора катализаторов весьма своевременна, но не следует ждать быстрых успехов, так как проблема очень трудна и ни у нас, ни за границей пока даже частично не решена. В то же время теория подбора катализаторов выдвинула интересные концепции и накоплен экспериментальный материал, позволяющий рассчитывать на успех при длительной серьезной коллективной работе. А. А. Баландин в своем докладе правильно подчеркнул,— говорит С. З. Рогинский,— что модельные представления его теории подбора и вытекающие из них уравнения, хотя и охватывают широкий круг реакций, но отнюдь не являются универсальными и их следует применять к определенным типам реакций. С. З. Рогинский далее указывает, что в его работах было показано существование нескольких, резко отличных, типов механизма катализа. Это необходимо учитывать при разработке теории подбора, так как для разных типов закономерности эти различны. Для гетерогенного катализа выяснилось существование небольшого числа основных видов активного воздействия катализатора на реакцию. Одной из самых распространенных в органическом катализе является кислотноосновная активация. Твердый катализатор очень часто работает как твердая кислота и основание по тому же механизму передачи протона, как и жидкие кислоты и основания, значительно реже — как апротонные кислоты. Применение поверхности твердых тел в качестве кислотноосновных катализаторов вносит несколько существенно новых моментов.

На поверхности могут одновременно существовать, и притом в непосредственном соседстве, участки с кислотными и основными свойствами. С. З. Рогинский указывает, что можно получить кислоты и основания, превосходящие по силе самые сильные основания и кислоты, встречающиеся в гомогенной среде, что на поверхности могут находиться центры разной силы кислотности и основности и возможны различные геометрические расположения этих центров; что как расположение центров, так и силу их кислотных и основных свойств можно изменять в широких пределах, применяя разные катализаторы, вводя добавки и изменяя условия генезиса.

Столь же распространен,— говорит С. З. Рогинский,— но не имеет полных аналогов в гомогенном катализе, второй тип механизма действия катализаторов, основанный на электронных переходах. Если при кислотноосновном катализе контакт чаще всего начинает процесс, отрывая протон от молекулы субстрата или передавая ей протон, то при окислительно-восстановительном или электронном катализе в типичных случаях отправным активирующим актом является передача электрона субстрату или затягивание электрона субстрата в твердое тело. Существуют и другие типы каталитического воздействия.

Очень важно, по мнению С. З. Рогинского, четко выяснить основные наиболее распространенные типы первичного процесса активации субстрата катализатором, установить в этой области определенные градации и определенные ряды по силе взаимодействия контакта с субстратом и затем регулировать это взаимодействие для получения соответствующего эффекта.

В области теории подбора,— говорит С. З. Рогинский,— мы уже в силах теоретически предсказывать контакты для каталитического ускорения мало селективных процессов. Но остается весьма трудная и самая важная задача — рациональный подход к подбору селективных катализаторов. Доклад А. А. Баландина показывает возможность успешного подхода к решению этой задачи, отправляясь от теории мультиплетов. В этом вопросе весьма перспективны электронные концепции. Важную роль в нахождении законов подбора должна сыграть периодическая система элементов, так как, в частности, кислотно-щелочные и электронные свойства веществ, о которых уже говорилось, т. е. способность быть акцепторами и донорами протонов и электронов, изменяются с изменением элементного состава соединений.

Щелочные свойства растут при увеличении атомного веса и при движении справа — налево по периодической таблице Менделеева, кислотные — при движении слева — направо. Для одного и того же элемента они тем выше, чем ниже валентность. В электронных свойствах решающую роль играет наличие незаполненных мест в в d-оболочках электронов и имеется связь с числом этих мест. Найдены первые простые зависимости для влияния сочетания элементов на электронные свойства и т. д. С. З. Рогинский считает, что периодическая система, если к ней подойти достаточно глубоко и проводить исследования в сравнимых условиях, даст в этой области очень богатый и ценный материал, накопление которого особенно важно, поскольку в периодической системе в области изучения каталитических свойств элементов и соединений осталось большое число «белых пятен».

Следует учесть также возможность чрезвычайно тонкого регулирования каталитических свойств твердого тела малыми добавками определенного типа.

С. З. Рогинский приводит в качестве примера полупроводниковый катализатор — закись никеля. Если в решетку закиси никеля ввести от 0,05 — до 0,1% окиси лития, которая переходит в твердый раствор, то каталитические свойства резко изменяются, в частности, иной делается энергия активации. Литий является примесью, увеличивающей количество электронных дырок в решетке, и это изменяет в невыгодную сторону каталитические свойства. Напротив, введение в решетку в виде твердого раствора больших количеств окиси магния, катион которой имеет тот же заряд, что и Ni^{++}, и сам по себе не способен изменять заряд, почти не отражается на активности. По литературным данным, небольшие количества железа, индия, хрома и некоторых других трехвалентных элементов, сильно изменяющие электропроводность, также резко изменяют функции катализатора и притом в сторону, противоположную литию. Таким образом, активность можно регулировать и, притом в широких пределах, рациональным путем.

В тех случаях, когда твердое тело действует как катализатор кислотно-щелочного основного типа, для активации применяются другие добавки, которые в комбинации с катализатором дают кислоты или основание повышенной силы.

Мы находимся,— говорит С. З. Рогинский,— в самом начале большой коллективной работы по изысканию научных основ подбора катализаторов. То, что на решение этой задачи мобилизуются серьезные научные силы и вокруг нее сосредотачивается творческая работа ряда научных коллективов,— правильно и разумно. Есть основание в ближайшие же годы рассчитывать на существенное расширение надежного экспериментального материала, на нахождение ряда новых катализаторов и на значительное ускорение работы по изысканию научных основ подбора катализаторов.

Доктор химических наук Г. К. Боресков (Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова) отмечает, что решение проблемы в отношении ограниченного числа реакций будет в большей степени способствовать прогрессу химической промышленности. Однако трудности в разработке данной проблемы весьма значительны и разрыв между требованиями практики и возможностями теории сейчас еще чрезвычайно велик.

Для случаев, когда реагирующие вещества и катализатор образуют единый активный комплекс, А. А. Баландин на основании развиваемой им мультиплетной теории показал, что, оценивая энергию образования этого комплекса и его дальнейшие превращения, можно предсказать энергию активации химической реакции в присутствии данного катализатора.

Надо, однако, заметить,— говорит Г. К. Боресков,— что количественные расчеты, даже приближенные, наталкиваются на значительные трудности. Наименее надежным является определение энергии связи отдельных атомов реагирующих веществ с катализатором. Трудно понять, как можно оценивать эти энергии связи по энергиям образования соответствующих фазовых соединений.

Если я правильно понял А. А. Баландина,— говорит Г. К. Боресков,— то в этой таблице, где приведены данные для ряда катализаторов, энергии связи с катализатором рассчитывались из экспериментально найденных энергий активации реакций дегидрирования углеводородов, дегидратации и дегидрогенизации спирта. Если в отношении реакции дегидрирования углеводородов еще можно понять, что таким путем может быть определена энергия связи водорода с катализатором, то для реакции дегидратации спирта очень трудно себе представить, что таким образом может быть оценена энергия связи кислорода с катализатором. По мнению Г. К. Борескова, последняя величина не имеет прямого отношения к реакции дегидратации и те приближения, которые придется делать при использовании предложенной схемы расчета, затрудняют ее применение для решения практических задач, связанных с подбором катализаторов. Более надежные результаты можно ожидать от применения теории к сравнительной оценке скоростей различных реакций на одном и том же катализаторе, как то и было показано в докладе.

Г. К. Боресков коротко останавливается на тех направлениях проблемы — научные основы подбора катализаторов,— которые разрабатываются в лаборатории технического катализа Института им. Карпова и базируются на представлении о том, что действие твердых катализаторов обуславливается промежуточным поверхностным химическим взаимодействием реагирующих веществ с катализатором.

Работы, проводившиеся Г. К. Боресковым ранее, показали, что активность, отнесенная к единице поверхности катализатора, удельная каталитическая активность,

для ряда исследованных металлических и окисных катализаторов является величиной приблизительно постоянной.

Основным фактором, который определяет удельную каталитическую активность, является, следовательно, химический состав. Отсюда вытекают и задачи, которые должны быть, по мнению Г. К. Борескова, решены для создания теории подбора катализаторов.

Первой очередной задачей является выявление общих закономерностей, связывающих удельную каталитическую активность с химическим составом катализатора и, как отмечает С. З. Рогинский, наиболее четко выявляются эти закономерности при помощи периодического закона Д. И. Менделеева, который дает наиболее полное обобщение химических свойств.

В этом направлении Г. К. Боресковым получены некоторые результаты по удельной каталитической активности металлов в отношении реакций окисления, гидрирования, изотопного обмена и др. Оказалось, что в отношении реакций, связанных с активацией водорода, удельная каталитическая активность металов в пределах данных периодов системы Д. И. Менделеева вначале возрастает, достигает максимума при почти завершенном заполнении электронами d-зоны, т. е. у Ni, Pd и Pt, и резко снижается при переходе к следующим металлам группы IB. Для реакции же синтеза аммиака, связанной с активацией молекулярного азота, максимум удельной активности лежит у Fe, Ru и Os, т. е. отвечает меньшему заполнению электронами d-зоны. В пределах отдельных групп удельная каталитическая активность возрастает с увеличением порядкового номера.

Такого рода зависимости представляют определенный интерес для подбора катализаторов и должны охватить различные классы химических соединений (окислы, сульфиды, нитриды и др.). Широкие возможности открываются при исследовании сплавов, допускающих более тонкое регулирование электронной структуры.

Второе направление должно заключаться в выявлении закономерностей образования и изучения свойств промежуточных поверхностных соединений, реагирующих веществ с катализатором. По мнению Г. К. Борескова, в этом направлении очень много можно достигнуть при помощи меченых атомов, так как они позволяют определить реакционную способность поверхностного соединения, не меняя состава исследуемого катализатора.

Третье направление касается подбора катализаторов для сложных реакций, протекающих на многокомпонентных катализаторах. В этом случае отдельные этапы могут осуществляться на разных частях катализатора, и характер их сочетания и соотношение поверхностей могут в широких пределах менять избирательность процесса.

— Наряду с этими вопросами,— говорит Г. К. Боресков,— нужно уделить значительное внимание также и вопросам создания определенной внутренней поверхности и пористой структуры катализатора. Несомненно, что полноценная разработка теорий изыскания и подбора катализаторов возможна только при подходе к этому вопросу со всех сторон, используя разные точки зрения. Поэтому вполне правильно привлечь к разработке данной проблемы широкий круг исследователей, развивающих различные теоретические концепции в области катализа. Однако объединение усилий различных школ должно проходить не в порядке приятного сосуществования различных теорий, а обязательно в порядке борьбы мнений. Только таким путем будет создана единая полноценная теория, что и является нашей задачей.

Доктор химических наук В. В. Воеводский (Институт химической физики АН СССР) говорит об исследованиях в направлении развития цепной теории гетерогенного катализа. Цепная концепция основывается на предположении о том, что в большинстве случаев быстрые поверхностные реакции осуществляются при помощи геометрически локализованных активных промежуточных соединений, основным свойством которых является способность очень быстро, с малой энергией активации, реагировать с молекулами исходных веществ.

Представление о существовании свободных радикалов на поверхности гетерогенных катализаторов нельзя считать оригинальным, оно существует в литературе уже не один десяток лет. Новым в развиваемой им теории,— говорит В. В. Воеводский,— является предположение о возможности развития поверхностной цепи, т. е. о возможности такого протекания процесса, при котором, ввиду неуничтожимости свободной валентности при взаимодействии радикала с молекулой, каждый акт реакции приводит к регенерации свободного радикала, в результате чего после первого акта зарождения радикала может осуществиться большое число — цепь элементарных актов продолжения цепи.

Применение цепных представлений в гетерогенном катализе интересно, по мнению В. В. Воеводского, прежде всего потому, что при этом открывается широкая возможность использования теоретических представлений и методов исследования, созданных и разработанных при развитии цепной теории гомогенных превращений, для изучения механизма гетерогенных процессов и нахождения путей управления этими процессами.

Какие же выводы и заключения о механизме катализа могут быть сформулированы уже сейчас, на основании общих исходных положений цепной теории? Наиболее интересным является вывод о двух функциях катализатора. Если гетерогенный процесс имеет цепной характер, то, как и в любом другом цепном процессе, при анализе его

протекания мы должны учитывать факторы, оказывающие существенное влияние н элементарные акты зарождения и обрыва цепей, с одной стороны, и на процессы пр должения цепей — с другой.

Точно так же как и в гомогенных цепных реакциях, акты зарождения и обры цепей определяют концентрацию радикалов, т. е. в конечном счете скорость процесс а реакции продолжения цепей — характер продуктов, т. е. направление процесс

В случае гетерогенного катализа естественно ожидать, что скорости всех этих эл ментарных стадий будут весьма сильно зависеть от свойств катализатора.

Таким образом, в рамках цепной теории вопросы о скорости и о направлении (селективности) каталитического процесса очень четко разделяются между собой возникает возможность раздельного управления процессом по этим двум путям. Де ствительно, говорит В. В. Воеводский, если мы имеем два катализатора, причем одном из них цепи легко зарождаются, но реакции продолжения цепей идут с больш трудом, а на другом, наоборот, при большой скорости реакций продолжения цеп очень затруднено их зарождение, то улучшение каталитических свойств этих дв катализаторов должно осуществляться совершенно различными способами. В перво случае необходимо давать такие добавки, которые способствовали бы ускорению р акций поверхностных радикалов с молекулами, во втором — каким-либо образо облегчить реакции зарождения радикалов, т. е. реакции диссоциации исходных м лекул на поверхности.

Эти общие исходные положения и должны послужить основой экспериментальны исследований, в ходе которых мы намереваемся проверить возможность применени цепных представлений в гетерогенном катализе.

Основные пути экспериментальной проверки этой теории, предложенной в само общей форме в статьях Н. Н. Семенова, Ф. Ф. Волькенштейна и В. В. Воеводског могут быть намечены в следующих трех направлениях:

1. Выяснение строения и свойств активных промежуточных соединений, локал ных активных центров, или, как их называют, поверхностных радикалов. Осно ным путем решения этого вопроса является применение новых физических методов и следования.

2. Установление длины цепи. Опыты должны заключаться в измерении колич ства молекул конечных веществ, образованных на один, первоначально созданны поверхностный радикал, т. е. в измерении своеобразного «каталитического» и «радикального» выхода. Если такие опыты приведут к однозначному результату, существование цепных реакций на твердых поверхностях можно будет считать доказа ным, и встанет вопрос о распространенности процесса такого рода.

3. Проведение большого числа детальных исследований кинетики разнообразны гетерогенных процессов. Сами по себе полученные результаты не могут дава однозначных указаний о механизме процесса, однако в сочетании с данными, получе ными по первым двум путям, они, по мнению В. В. Воеводского, могут оказатьс весьма полезными для понимания характера процесса и для создания рационал ных путей управления им.

Акад. А. Н. Теренин в своем кратком выступлении затронул вопросы исслед вания молекулярного строения катализаторов, в частности, применение для этой це новейших методов инфракрасной спектроскопии, парамагнитного резонанса и д

Подводя итоги обсуждения доклада акад. А. Баландина, председательствующи акад. М. М. Дубинин указал на необходимость наметить пути дальнейших теор тических и экспериментальных исследований по проблеме катализа и призвал объед нить усилия ряда школ, направляемые на разрешение проблемы. Созданный при Отд лении химических наук АН СССР по проблеме катализа Ученый совет, объединяю щий ученых АН СССР, институтов промышленности и высших учебных заведени призван сыграть в этом отношении важную роль и осуществить необходимую коор динацию всех исследований, ведущихся в этой области.

По докладу члена-корр. АН СССР А. Д. Петрова на общем собрании Отд ления выступили член-корр. АН СССР А. П. Терентьев, проф. Н. Г. Серге ев, акад. М. М. Дубинин, проф. К. Н. Иванов и др., обсудившие отдельны стороны этой интересной работы.

По докладу члена-корр. АН СССР А. П. Терентьева высказались проф Н. Г. Сергеев, акад. И. Л. Кнунянц, член-корр. АН СССР Д. Н. Курса нов и др. Выступивший в заключение акад. М. М. Дубинин отметил ценност новой системы номенклатуры, разработанной членом-корр. А. П. Терентьевым и ег сотрудниками, и указал, что в связи с предстоящим обсуждением вопросов хими ческой номенклатуры на XIV Международном конгрессе по теоретической и приклад ной химии в Цюрихе работа, проведенная в этом направлении в Советском Союз приобретает еще большее значение.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения и научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поле в 3—5 см с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература, должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа; 16 стр. на машинке.

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы, как: U и u, S и V и v, W и w, K и k, O и o, I и i C и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках, например [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана, номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журнала должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

Нельзя ссылаться на неопубликованные работы.

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отд. листах. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка. На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например фиг. 2.

10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На обсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения и дополнения в тексте не допускаются.

Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 50 оттисков своей работы.

Т-06198 Подписано к печати 13.VIII. 1955 г. Тираж 4075 экз. Заказ 14
Формат бум. $70 \times 108^{1}/_{16}$ Бум. л. $6^{1}/_{2}$. Печ. л. 17,81 Уч.-издат. л. 19

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д.

Цена 16 руб.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

КОНТОРА «АКАДЕМКНИГА»

ИМЕЮТСЯ В ПРОДАЖЕ КНИГИ:

Бутлеров А. М. **Сочинения. Том I. Теоретические и экспериментальные работы по химии.** 1953. 639 стр., 3 вкл. Ц. 35 р. в переплете.

Включены работы казанского и петербургского периодов и следующие приложения: «Об окислении органических соединений (магистерская диссертация)», «Об эфирных маслах (докторская диссертация)», «Выступления А. М. Бутлерова на заседаниях Русского химического общества и съездах русских естествоиспытателей».

Бутлеров А. М. **Сочинения. Том II. Введение к полному изучению органической химии.** 1953. 623 стр., 5 вкл. Ц. 35 р. в переплете.

Этот классический труд является первым в истории химии руководством по органической химии, основанном на теории химического строения. В томе приведен оригинальный текст казанского издания, а в примечаниях отмечены все дополнения и изменения, внесенные автором в немецкий перевод своей книги, вышедший в Лейпциге в 1867—1868 гг.

Бутлеров А. М. **Сочинения. Том III.** (Готовится к печати.) Ц. 35 р. в переплете.

Научно-популярные статьи и речи, воспоминания, отзывы о диссертациях и рецензии, отчеты о заграничных командировках, публикации архивных документов, отражающих деятельность А. М. Бутлерова в Казанском и Петербургском университетах и Академии наук. Письма. Курс лекций по истории химии.

(Издание распространяется также по подписке).

Налбандян А. Б. и *Воеводский В. В.* **Механизм окисления и горения водорода.** 1949. 178 стр. Ц. 7 р. 20 к.

Хлапова А. Н. и *Кузнецов В. Г.* **Рентгенографический качественный фазовый анализ котельных накипей.** Краткое методическое руководство. 1952. 114 стр. с илл., 12 вкл. Ц. 6 р. 10 к.

Книги продаются в магазинах «Академкнига», а также высылаются по почте наложенным платежом

Заказы направлять по адресу: Москва, ул. Куйбышева, д. 8, Контора «Академкнига»